

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, BAND 20, HEFT 6, SEPTEMBER 1934

Bandenspektrum und Struktur des CP-Moleküls

Von H. Bärwald, G. Herzberg und L. Herzberg

(Mit 7 Figuren)

I. Einleitung

Vor längerer Zeit wurde von dem einen von uns über ein neues, anscheinend einem Molekül CP zuzuschreibendes Bandensystem in dem Spektralgebiet 4400—2900 ÅE kurz berichtet¹⁾. Die vorliegende Arbeit enthält die *vollständige Schwingungs- und Rotationsanalyse* dieses Bandensystems. Außerdem wurde auf denselben Platten, die zur genaueren Untersuchung dieses Spektrums dienten, noch ein *neues schwächeres Bandensystem desselben Moleküls* mit gleichem oberen Zustand wie das erste in dem Gebiet 4400—5000 ÅE gefunden, dessen Analyse gleichfalls beschrieben wird. Die Analyse der beiden Systeme hat die Vermutung, daß der Träger derselben das *bisher noch nicht bekannte Molekül CP* ist, eindeutig bestätigt.

II. Experimentelles

Die neuen Banden wurden zuerst beobachtet in einer Entladung in Argon mit Zusatz von Phosphor und bei Anwesenheit von Fettdämpfen aus dem Hahnfett. Sie traten sowohl auf bei Hochfrequenzentladungen wie auch bei gewöhnlichen uncondensierten Entladungen in Röhren, wie sie zur Erzeugung des H₂-Kontinuums benutzt werden. Auch wenn an Stelle des Argons Wasserstoff benutzt wurde, konnten die Banden beobachtet werden.

Gleichzeitig mit den neuen Banden traten *immer* die C₂-Swan-Banden sehr intensiv auf, und die Entladung zeigte dementsprechend eine intensive grünlichweiße Farbe.

Die Banden traten *nicht* auf in Entladungen in reinem Phosphordampf oder in Ar + P₂ und ähnlichen, bei denen kein Kohlenstoff in irgendeiner Form anwesend war, ebensowenig in Entladungen in Ar + Fettdampf z. B., bei denen kein Phos-

1) G. Herzberg, *Nature* **126**, S. 131. 1930.

phordampf vorhanden war. Unter den zuletzt genannten Bedingungen traten bei Anwesenheit geringster Mengen von Stickstoff die CN-Banden sehr intensiv neben den C_2 -Banden auf. Das macht es schon sehr wahrscheinlich, daß es sich um das Analogon zu CN, nämlich CP handelt. Daß es sich etwa um PN-Banden handeln kann, ist schon dadurch ausgeschlossen, daß auf einigen Aufnahmen keine Spur der CN-Banden vorhanden ist, obwohl die neuen Banden mit großer Intensität auftreten. Die Möglichkeit PN wird auch durch die unten folgende Feinstrukturanalyse ausgeschlossen¹⁾.

Die Aufnahmen, die zur Analyse der Schwingungsstruktur dienten, wurden in Bristol mit dem dortigen ausgezeichneten 2 m-Gitter in 1. Ordnung gemacht (Dispersion 8,7 ÅE/mm). Auf diesen war auch die Feinstruktur teilweise aufgelöst. Auf Grund derselben war früher schon vermutet worden (a. a. O.), daß es sich bei dem zuerst gefundenen System um einen $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ -Übergang handelt. Es zeigte sich jedoch, daß für eine eindeutige Feinstrukturanalyse diese Platten nicht ausreichten. Daher wurden einige neue Aufnahmen mit dem Darmstädter 3 m-Gitter in 2. Ordnung (Dispersion 2,8 ÅE/mm) gemacht, auf denen die Feinstruktur dieser Banden recht gut aufgelöst ist. Allerdings konnten nur vier Banden einigermaßen überlagerungsfrei erhalten werden. Die übrigen waren besonders durch die starken CN-Banden überlagert. Es schien nicht der Mühe zu verlohnen, diese Überlagerung zu beseitigen, um auch die Feinstruktur der anderen CP-Banden analysieren zu können, nachdem durch die Bristoler Aufnahmen nachgewiesen war, daß es jedenfalls möglich ist, die neuen Banden auch ohne gleichzeitiges Auftreten der CN-Banden zu beobachten.

Die Ausmessung erfolgte wiederum in der in früheren Arbeiten angegebenen Weise²⁾.

III. Schwingungsstruktur

In Tab. 1 sind sämtliche gemessenen Bandenkanten nach Wellenlängen geordnet mit Intensitätsangaben und der Einordnung zusammengestellt. Das ultraviolette System ist zur Abkürzung mit *A*, das grünblaue mit *B* bezeichnet. Bei den

1) Banden, die wirklich einem Molekül PN zugehören, sind dagegen seit Erscheinen der vorläufigen Mitteilung über CP tatsächlich auch gefunden worden (J. Curry, L. Herzberg und G. Herzberg (Zschr. f. Phys. 86. S. 348. 1933) vgl. auch P. N. Ghosh und A. C. Datta (Ztschr. f. Phys. 87. S. 500. 1934).

2) Z. B. J. Curry, L. Herzberg u. G. Herzberg, a. a. O. Auch die Genauigkeit ist dieselbe wie dort angegeben ($\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$).

Tabelle 1
Kanten der CP-Banden

Int.	Wellenlänge ÅE (Luft)	Wellenzahl cm ⁻¹	Einordnung
0	2902,96	34437,5	A (7,0)
1	25,77	34169,0	A (10,2)
1,5	45,61	33938,9	A (8,1)
3	69,08	670,7	A (6,0)
2	88,24	454,8	A (9,2)
2	3032,11	32970,8	A (10,3)
2,5	38,64	899,9	A (5,0)
3	54,76	726,3	A (8,2)
1,5 ü	81,35	443,9	A (6,1)
2 ü	99,35	255,6	A (9,3)
3	3111,85	125,9	A (4,0)
2	56,23	31674,2	A (5,1)
4	90,22	336,8	A (3,0)
3	3235,32	30899,9	A (4,1)
3	73,69	537,8	A (2,0)
3	3320,13	110,7	A (3,1)
5	63,53	29722,2	A (1,0)
5	3459,18	28900,4	A (0,0)
4	3508,19	496,6	A (1,1)
2	57,76	099,6	A (2,2)
5	3612,39	27674,6	A (0,1)
1	3705,89	26976,5	?
0,5	15,49	906,7	A (5,5)
2	16,33	900,7	A (2,3)
0,5	69,79	519,2	A (6,6)
2	70,39	515,0	A (3,4)
4	77,90	462,2	A (0,2)
2	3832,47	085,5	A (1,3)
1 dd	3943,2	25353	A (3,5)
3	57,14	263,6	A (0,3)
1 d	4002,81	24975,4	A (4,6)
4	14,80	900,8	A (1,4)
0,5	72,70	546,8	A (2,5)
0 dd	4130,6	203	A (3,6)
2	51,84	078,9	A (0,4)
2	4212,95	23729,7	A (1,5)
1,5	4392,85	22757,9	B (1,0) Q
1	4402,48	708,1	B (2,1) R
2	07,72	681,1	B (2,1) Q
2,5	28,93	572,5	A (1,6)
2	34,15	546,0	B (2,1) R
2	38,67	523,0	B (2,1) Q
1	49,46	468,3	B (3,2) R
3	54,66	442,1	B (3,2) Q
1	81,69	306,8	B (3,2) R
2,5	86,27	284,0	B (3,2) Q
2	4494,32	22244,1	A (2,7)

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Int.	Wellenlänge AE (Luft)	Wellenzahl cm^{-1}	Einordnung
2	4502,21	22205,1	<i>B</i> (4,3) <i>Q</i>
1,5	17,54	129,8	<i>B</i> (0,0) <i>R</i>
4	24,59	095,3	<i>B</i> (0,0) <i>Q</i>
2	51,29	21965,7	<i>B</i> (0,0) <i>R</i>
4	57,30	936,7	<i>B</i> (0,0) <i>Q</i>
2	62,10	913,6	<i>A</i> (3,8)
2	71,98	866,2	<i>B</i> (1,1) <i>Q</i>
2	4605,31	708,0	<i>B</i> (1,1) <i>Q</i>
2	19,10	643,2	<i>B</i> (2,2) <i>Q</i>
2 <i>d</i>	33,73	574,9	?
2 <i>d</i>	53,05	485,3	<i>B</i> (2,2) <i>Q</i>
0,5	4750,28	045,5	<i>B</i> (0,1) <i>Q</i>
0,5	86,39	20886,7	<i>B</i> (0,1) <i>Q</i>
0,5 <i>d</i>	99,80	828,4	<i>B</i> (1,2) <i>Q</i>
0,5 <i>d</i>	4807,04	797,0	<i>A</i> (3,9)
0,5 <i>d</i>	36,38	670,9	<i>B</i> (1,2) <i>Q</i>
0,5	51,40	606,9	<i>A</i> (0,7)
0,5	99,93	402,8	<i>B</i> (3,4) <i>Q</i>
0 <i>d</i>	4938,39	243,9	<i>B</i> (3,4) <i>Q</i>

d (*dd*) bedeutet (sehr) diffus und daher (sehr) ungenau,

ü bedeutet überlagert,

A und *B* bedeuten das ultraviolette bzw. grünblaue System. Die Zahlen in Klammern hinter *A* und *B* bedeuten v' und v'' .

Banden des Systems *B* sind teilweise sowohl Kanten, die durch einen *Q*-Zweig, wie solche, die durch einen *R*-Zweig gebildet sind, gemessen. Das ist durch ein *Q* bzw. *R* hinter der Einordnung angegeben. Sämtliche Banden sind *nach Rot abgeschattiert*. Die Spektrogramme, Fig. 1a und b, geben einen Überblick über die intensiveren Kanten der beiden Bandensysteme.

a) Die $2\Sigma^* \rightarrow 2\Sigma$ -Banden

Wie wir noch genauer zeigen werden, ist das zuerst gefundene Bandensystem *A* ein $2\Sigma^* - 2\Sigma$ -Übergang. Den oberen Zustand bezeichnen wir im folgenden zur Unterscheidung vom unteren mit $2\Sigma^*$. Die Schwingungsanalyse bot keine Schwierigkeiten. Tab. 2 gibt das erhaltene Kantenschema. Eine Kantenformel, die alle beobachteten Kanten gleich gut darstellt, läßt sich wegen *starker Schwingungsstörungen im oberen Zustand* nicht angeben. Jede der Folgen $v' = \text{const}$ läßt sich jedoch sehr gut darstellen durch die Formel

$$v_k(v', v'') = v(v', 0) - (1232,81 v' - 6,86 v'^2)$$

wo $\nu(v', 0)$ ein ausgeglichener Wert für die Wellenzahl der $v, 0$ -Bande ist. Diese $\nu(v', 0)$ -Werte sind in Tab. 3 zusammen mit den ersten und zweiten Differenzen ($\Delta G'$ bzw. $\Delta^2 G'$) zusammengestellt. Wie man sieht, zeigt die zweite Differenz ganz erhebliche Schwankungen, während sie normalerweise ja konstant oder nur langsam veränderlich sein müßte. Es muß dabei betont werden, daß die Genauigkeit der $\nu(v', 0)$ -Werte etwa $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$ (niedrige v') bis $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ (höhere v') ist. Durch die Formel

$$\nu(v', 0) = 28898,92 + 830,40 v' - 5,917 v'^2$$

werden die beobachteten Werte noch verhältnismäßig am besten dargestellt. In Fig. 2 sind die erheblichen und ziemlich unregelmäßigen Abweichungen von dieser Formel graphisch aufgetragen (vgl. auch die letzte Spalte der Tab. 3). Als Gesamtformel für die Kanten des Bandensystems ergibt sich also:

$$\nu_k(v', v'') = 28898,92 + 830,40 v' - 5,917 v'^2 - (1232,81 v'' - 6,86 v''^2).$$

Die Abweichungen von dieser Formel sind in dem Kanten-schema in Klammern hinzugefügt. Man erkennt, daß die Abweichungen in einer Horizontalreihe immer recht genau übereinstimmende Werte haben (abgesehen von einigen sehr diffusen Banden).

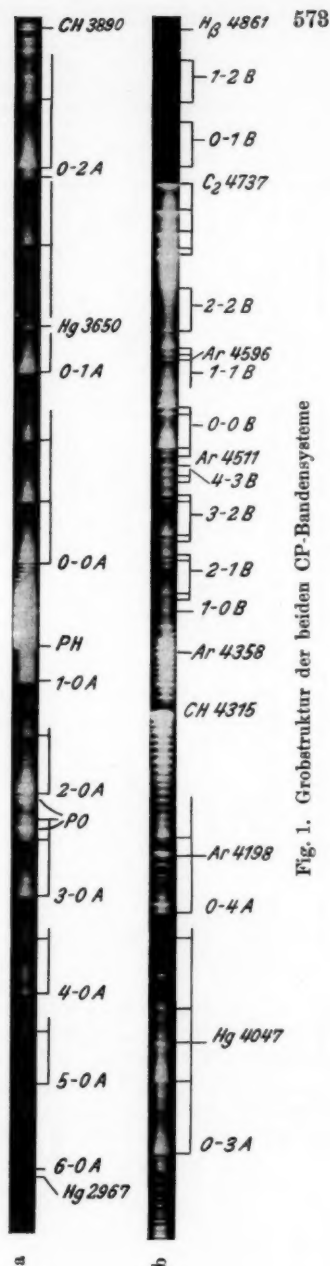


Fig. 1. Grobstruktur der beiden CP-Bandensysteme

Tabelle 2
Kantenschema der $\sum^* \rightarrow \sum^*$ -Banden von CP.

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	28900,4 5 (+1,4)	27674,6 5 (+1,7)	26462,2 4 (+1,5)	25263,6 3 (+1,4)	24078,9 2 (+1,5)	—	—	20806,9 0,5 (+1,5)	—	—
1	29722,2 5 (-1,2)	28496,6 4 (-0,9)	—	26085,5 2 (-1,2)	24900,8 4 (-1,1)	23729,7 2 (-1,2)	22572,5 2,5 (-1,0)	—	—	—
2	30537,8 3 (+1,8)	\bar{u}	28099,6 2 (+1,7)	26900,7 2 (+1,3)	\bar{u}	24546,8 0,5 d (+3,3)	—	22244,1 2 (+1,6)	—	—
3	31336,8 4 (0,0)	30110,7 3 (-0,2)	—	—	26515,0 2 (-0,4)	25353 1 d (+8,7)	24203 0 d (+16,0)	—	21913,6 2 (+0,2)	20797,0 0,5 d (-0,2)
4	32125,9 3 (0,0)	30899,9 3 (0,0)	—	—	—	—	24975,4 1 d (-0,5)	—	—	—
5	32899,9 2,5 (-3,1)	31674,2 2 (-2,8)	—	—	—	26906,7 0,5 (-3,7)	—	—	—	—
6	33670,7 3 (+2,4)	32443,9 1,5 \bar{u} (+1,5)	\bar{u}	—	—	—	20519,2 0,5 (+0,8)	—	—	—
7	34437,5 0 (+15,7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	33938,9 1,5 (+1,5)	32726,3 3 (+1,0)	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	33454,8 2 (-0,2)	32255,6 2 \bar{u} (-1,0)	—	—	—	—	—	—
10	—	—	34169,0 1 (-4,0)	32970,8 2 (-3,7)	—	—	—	—	—	—

Unter den Wellenzahlen der Kanten ist jeweils die Intensität und (in Klammern) die Abweichung von der Kantenformel angegeben.

Tabelle 3
Schwingungsniveaus des oberen Zustands $^2\Sigma^+$

v'	$\nu(v', 0)$ beobachtet cm^{-1}	$\Delta G'$	$\Delta^2 G'$	$\nu(v', 0)$ berechnet cm^{-1}	beobachtet minus berechnet
0	28900,42			28898,92	+1,50
1	29722,30	821,88	+ 6,55	29723,40	-1,10
2	30537,63	815,33	+ 16,24	30536,05	+1,58
3	31336,72	799,09	+ 10,12	31336,86	-0,14
4	32125,69	788,97	+ 14,87	32125,84	-0,15
5	32899,79	774,10	+ 4,04	32902,98	-3,19
6	33669,85	770,06	+ 2,41	33668,29	+1,56
7	34437,50	767,65	+ 40,48	34421,77	+ 15,73
8	35164,67	727,17	- 0,79	35163,41	+ 1,26
9	35892,63	727,96	+ 13,25	35893,22	- 0,59
10	36607,34	714,71		36611,19	- 3,85

b) Die $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Pi$ -Banden

Jede der intensiveren Banden des zweiten Systems hat vier Kanten, zwei intensive und zwei schwächere (vgl. Fig. 1b). Bei den schwächeren Banden des Systems sind die schwächeren Kanten offenbar aus Intensitätsgründen nicht beobachtet. Tab. 4 gibt das Kantenschema, wobei jeweils die intensiveren beiden Kanten jeder Bande angegeben sind. Als Formel für diese intensiveren Kanten ergibt sich:

$$\begin{aligned} \nu_k(v', v'') &= \begin{Bmatrix} 22092,62 \\ 21934,35 \end{Bmatrix} \\ &+ 830,40 v' - 5,917 v'^2 \\ &- (1055,95 v'' - 6,035 v''^2). \end{aligned}$$

Dabei ist für die Schwingungsquanten des oberen Zustandes dieselbe Formel angenommen wie für das System A, da von letzterem viel mehr Banden beobachtet wurden. Es treten für den oberen Zustand ebenfalls die starken Abweichungen von dieser Formel an denselben Stellen auf (vgl. Tab. 4). Sie sind in Fig. 2 mit eingetragen (gestrichelte Kurve). Damit ist eindeutig erwiesen, daß der obere Zustand der beiden Systeme

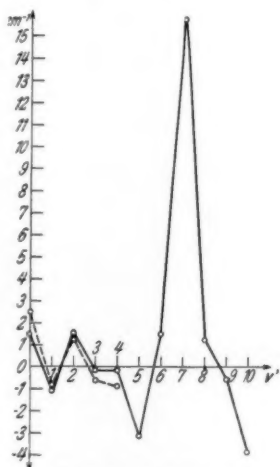


Fig. 2. Abweichungen der Schwingungsniveaus des $^2\Sigma^+$ -Zustandes von der Formel

Tabelle 4
Kantenschema der ${}^2\Sigma^* \rightarrow {}^2\Pi$ -Banden von CP

$v'' \backslash v'$	0	1	2	3	4
0	22095,3 4 (+2,7) 21936,7 4 (+2,3)	21045,5 0,5 (+2,8) 20886,7 0,5 (+2,3)	—	—	—
1	22757,9 1,5 (-0,9)	21866,2 2 (-0,9) 21708,0 2 (-0,9)	20828,4 0,5 d (-0,9) 20670,9 0,5 d (-0,2)	—	—
2	—	22681,1 2 (+1,3) 22523,0 2 (+1,4)	21643,2 2 (+1,2) 21485,3 2 d (+1,6)	—	—
3	—	—	22442,1 3 (-0,7) 22284,0 2,5 (-0,5)	—	20402,8 0,5 (-0,5) 20243,9 0 d (-1,2)
4	—	—	—	22205,11 2 (-0,9)	—

identisch ist. Die geringfügigen systematischen Unterschiede rühren offensichtlich daher, daß in beiden Fällen Kanten und nicht Nulllinien gemessen wurden.

Das Auftreten von vier Kanten in einer Bande, derart daß den beiden intensiveren je eine schwächere vorgelagert ist, ist charakteristisch für einen ${}^2\Sigma^* \rightarrow {}^2\Pi$ oder ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma^*$ -Übergang. Bekannte Beispiele hierfür sind die Kometenschwanzbanden (${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma^*$) und die Baldet-Johnson-Banden (${}^2\Sigma^* \rightarrow {}^2\Pi$) des CO^+ . Da die ultravioletten Banden des CP ein ${}^2\Sigma^* - {}^2\Sigma^*$ -Übergang sind (vgl. weiter unten) *muß es sich hier also um einen ${}^2\Sigma^* \rightarrow {}^2\Pi$ -Übergang handeln.* Die intensiven Kanten sind die Kanten der Q -Zweige, die schwächeren die der R -Zweige. Die Kanten der Q -Zweige geben angenähert die Nulllinien, das obige Kantenschema ist also im wesentlichen ein Nullinienschema. Die *Dublettaufspaltung des ${}^2\Pi$ -Zustandes* ist danach $158,27 \text{ cm}^{-1}$.

IV. Rotationsstruktur

a) Die ${}^2\Sigma^* \rightarrow {}^2\Sigma^*$ -Banden

Fig. 3 zeigt als Beispiel die Rotationsfeinstruktur der 3—0-Bande des A -Systems. Man erkennt ohne weiteres, daß die Bande aus einem Dublett- P - und einem Dublett-

R-Zweig besteht¹⁾. Das ist in Übereinstimmung mit der früher (a. a. O.) schon geäußerten Vermutung, daß es sich analog zu den bekannten CN-Banden um einen ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ -Übergang handelt.

Allerdings wäre ohne genauere Diskussion mit der beobachteten Struktur auch ein ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$ oder ein ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ -Übergang verträglich. Bei diesen Übergängen sind nämlich die Q-Zweige so schwach, daß sie der Beobachtung leicht entgehen können, zumal hier die Auflösung in der Nähe der Kante bzw. Nulllinie nicht vollständig ist. Ein ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Pi$ -Übergang würde aber abgesehen von diesen Q-Zweigen wegen der A-Verdopplung gerade die genannten vier Zweige zeigen. Jedoch scheidet diese Möglichkeit aus, weil die Banden des Systems B nach dem oben Gesagten sicher Dublettbanden sind und mit den violetten Banden einen Zustand gemeinsam haben²⁾. Ein ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ -Übergang würde bei verschwindender A-Verdopplung, abgesehen von den schwachen Q-Zweigen ebenfalls vier Zweige zeigen. Die Tatsache jedoch, daß die Dublettaufspaltung der Zweige linear mit J wächst (vgl. weiter unten) und für $J=0$ sehr nahe zu Null wird, ist damit nicht verträglich. Sie wäre zwar denkbar für ${}^2\Pi$ -Zustände, die streng Hunds Fall b sind. Praktisch gibt es aber solche Zustände nicht. Bei allen bekannten ${}^2\Pi$ -Zuständen verschwindet die Dublett-

1) Die in dem Spektrogramm nicht eingeordneten Linien rühren zum Teil von der darüber gelagerten 6-2-Bande her, zum Teil von den Ausläufern der PO-Bande bei 3200 ÅE.

2) Auch durch den Verlauf der Dublettaufspaltung in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl wird diese Möglichkeit ausgeschlossen.

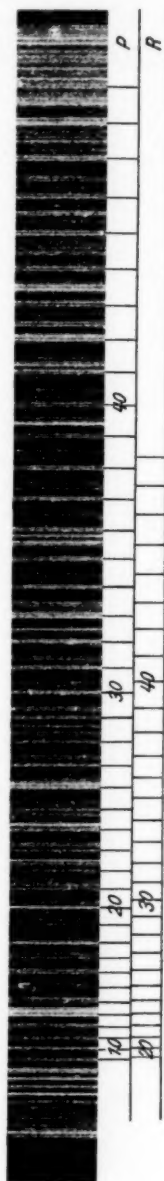


Fig. 3. Rotationsfeinstruktur der 3-0-Bande (Vergrößerung 11fach)

Tabelle 5

Wellenzahlen (ν_{vac}) der Bandenlinien des $^2\Sigma - ^1\Sigma$ -Systems

3,0-Bande ($\nu_0 = 31\,332,54 \text{ cm}^{-1}$)					
<i>K</i>	<i>R</i> -Zweig		<i>P</i> -Zweig		
	<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₂	<i>P</i> ₁	<i>P</i> ₂	
6		31 336,30		—	
7		335,59		—	
8		334,72		(31 312,88)	
9		333,62		308,62	
10		332,18		304,53	
11		330,71		300,27	
12		328,70	31 295,77	31 295,50	
13		326,45	291,09	290,71	
14		323,83	286,09	285,62	
15		321,20	280,59	280,08	
16		318,35	274,93	274,47	
17		315,09	269,10	268,60	
18	31 311,80	31 311,25	262,90	262,39	
19	307,83	307,35	256,46	255,88	
20	303,84	303,33	249,64	249,22	
21	299,49	298,91	242,80	242,22	
22	294,86	294,28	235,49	234,94	
23	289,99	289,27	228,00	227,44	
24	284,77	284,21	220,17	219,57	
25	279,36	278,70	212,14	211,45	
26	273,58	272,85	203,78	203,13	
27	267,65	266,87	195,16	194,47	
28	261,37	260,62	186,36	185,59	
29	254,82	254,06	177,17	176,40	
30	247,96	247,13	167,70	166,92	
31	240,92	240,07	158,02	157,20	
32	233,47	232,68	148,06	147,21	
33	225,89	224,96	137,78	136,92	
34	217,89	216,96	127,22	126,40	
35	209,73	208,78	116,50	115,60	
36	—	—	105,31	104,44	
37	192,45	191,43	094,02	093,05	
38	183,34	182,43	082,39	081,41	
39	174,06	173,00	070,51	069,52	
40	164,41	163,34	058,24	057,26	
41	154,52	153,42	045,83	044,71	
42	144,33	143,17	033,00	031,92	
43	133,85	132,78	020,08	018,91	
44	123,09	122,02	006,72	005,61	
45	111,96	110,81	30 993,09	30 991,88	
46	100,57	099,55	979,18	978,06	
47	(089,76)	(087,72)	965,03	963,83	
48	077,21	(075,68)	950,43	949,33	
49	(065,43)	(062,90)	—	—	

Bei den Linien in Klammern ist die Einordnung fraglich

Tabelle 5 (Fortsetzung)

2,0-Bande ($\nu_0 = 30532,18 \text{ cm}^{-1}$)					
<i>K</i>	<i>R</i> -Zweig		<i>P</i> -Zweig		
	<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₂	<i>P</i> ₁	<i>P</i> ₂	
9		(30535,23)		30509,69*	
10		(534,30)		505,66*	
11		(532,96)		501,10	
12		529,84		496,90	
13		527,60	30492,31		30491,67
14	30525,74	30525,31	—		486,70
15	523,15	522,60	—		481,63
16	520,51	519,74	476,55		—
17	517,54	516,64	470,82		470,20
18	513,97	513,15	464,72		—
19	510,38	509,69*	458,53		457,87
20	506,52	505,66*	452,05		451,13
21	502,49	501,70	445,28		444,60
22	498,11	497,28	438,29		437,60
23	493,41	492,78	430,97		430,18
24	488,48	487,87	423,47		422,68
25	483,45	482,72	415,83		415,14
26	478,06	477,34	407,71		406,93
27	472,38	471,66	399,29		398,54
28	466,42	465,66	390,89		390,06
29	460,29	459,49	382,11		381,17
30	453,86	452,98	372,95		372,13
31	447,13	446,30	363,66		362,77
32	440,19	439,35	354,07		353,14
33	433,04	432,09	344,22		343,34
34	425,60	424,53	334,05		333,14
35	417,85	416,88	323,70		322,80
36	409,80	408,78	313,04		312,12
37	401,54	400,51	302,24		301,19
38	392,96	391,90	291,01		290,01
39	384,02	383,03	279,74*		278,53
40	375,03	374,00	267,88*		266,94
41	365,69	364,62	255,90*		254,92
42	356,10	354,96	243,83		242,57
43	346,21	344,99	231,29		230,12
44	336,04	334,81	218,51		217,40
45	325,62	324,38	205,48		204,27
46	314,84	313,64	192,20		191,01
47	303,76	302,56	—		—
48	292,62	291,29	—		—
49	281,04	279,74*	—		—
50	269,24	267,88*	—		—
51	257,12	255,90*	—		—
52	244,69	243,19	—		—
53	232,05	230,42	—		—
54	219,02	—	—		—

Tabelle 5 (Fortsetzung)

0,1-Bande ($\nu_0 = 27\,669,35\text{ cm}^{-1}$)				
<i>K</i>	<i>R-Zweig</i>		<i>P-Zweig</i>	
	<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₂	<i>P</i> ₁	<i>P</i> ₂
3	—	—	—	27 663,83
4	—	—	—	661,73
5	—	—	—	659,27
6	—	—	—	656,55
7	—	—	—	653,59
8	—	—	27 650,70	27 650,41
9	—	—	647,35	647,08
10	—	27 672,11	643,86	643,52
11	27 671,30	670,98	640,08	639,78
12	670,06	669,70	636,06	635,73
13	668,63	668,27	631,91	631,55
14	666,97	666,45	627,48	627,07
15	665,03	664,55	622,85	622,50
16	662,85	662,33	618,05	617,58
17	660,50	659,99	613,01	612,52
18	657,88	657,31	607,68	607,14
19	655,05	654,55	602,16	601,60
20	652,03	651,45	596,41	595,90
21	648,83	648,19	590,49	589,88
22	645,30	644,68	584,30	583,69
23	641,57	640,92	577,88	577,25
24	637,67	636,94	571,20*	570,55
25	633,48	632,80	564,36	563,68*
26	629,13	628,39	557,28*	556,64
27	624,52	623,73	549,99	549,20
28	619,59	618,86	542,52	541,72
29	614,58	613,73	534,77	533,92
30	609,20	608,38	526,73	525,93
31	603,65	602,78	518,44	517,64
32	597,89	596,93	510,06	509,14
33	591,85	590,86	501,40*	500,48
34	585,51	584,53	492,50	491,45
35	578,93	577,88	483,32	482,30
36	572,09	571,20*	473,87	472,83
37	564,88	563,68*	464,19	463,09
38	557,28*	556,19	454,22	453,06
39	—	548,01	443,83	442,69
40	—	539,45	433,01	432,00
41	—	529,70	—	420,75
42	—	518,44	—	409,02
43	—	503,94	—	396,25
44	—	—	—	381,57
45	—	—	—	364,16
46	—	—	—	—
47	—	501,40*	—	—
48	—	481,02	—	—
49	—	469,86	—	349,64

Tabelle 5 (Fortsetzung)

0,1-Bande ($\nu_0 = 27669,35 \text{ cm}^{-1}$)				
K	R-Zweig		P-Zweig	
	R_1	R_2	P_1	P_2
50	—	27 459,22	—	27 325,86
51	—	448,62	—	311,66
52	27 444,35	437,82	—	297,93
53	431,17	427,09	—	284,30
54	418,64	416,06	27 277,13	270,45
55	406,98	404,90	260,82	256,71
56	395,45	393,24	245,25	242,64
57	383,68	381,57	230,58	228,34
58	371,73	370,04	215,97	213,82
59	359,68	357,84	201,07	198,82
60	347,27	345,45	186,08	184,31
61	334,64	332,88	170,88	169,07
62	321,84	320,03	155,45	153,61
63	308,79	306,98	139,77	137,90
64	295,53	293,71	123,90	122,01
65	282,11	280,11	107,79	105,93
66	268,21	266,29	91,37	89,61
67	254,17	252,21	74,93	72,99
68	239,84	237,92	58,19	56,15
69	225,30	223,28	41,11	39,10
70	210,44	208,31	23,81	21,75
71	195,54	193,44	6,20	4,14
72	180,40	177,54	26 988,27	26 986,15
73	—	161,65	970,16	968,05
74	—	—	951,68	949,49
75	—	—	932,88	930,57
76	—	—	913,72	—

aufspaltung, wenn sie überhaupt auflösbar ist, ohne Rotation nicht und wird mit wachsendem J zunächst kleiner. Auch mit der Struktur der Banden des Systems B wäre eine Deutung der ultravioletten Banden als ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ -Übergang nicht vereinbar. Es ist also tatsächlich ${}^2\Sigma \rightarrow {}^2\Sigma$ die einzige mögliche Deutung für den beobachteten Übergang¹⁾.

In Tab. 5 sind die Zweige der Banden 3—0, 2—0, 0—1, 0—3 in der üblichen Weise zusammengestellt. Die Numerierung ist nach der Rotationsquantenzahl K erfolgt, (d. h. Gesamtdrehimpuls abgesehen vom Spin). Die kurzwelligeren

1) Eine einfache Bestätigung würde auch die Untersuchung, welche Linien in der Nähe der Nullücke ausfallen, bieten. Jedoch ist das im vorliegenden Fall unmöglich, da in der Nähe der Nullücke die Banden nicht vollständig aufgelöst sind.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

0,3-Bande ($\nu_0 = 25\,258,23\text{ cm}^{-1}$)				
<i>K</i>	<i>R</i> -Zweig		<i>P</i> -Zweig	
	<i>R</i> ₁	<i>R</i> ₂	<i>P</i> ₁	<i>P</i> ₂
0		25 259,59	—	
1		260,71	25 256,67	
2		261,79	254,96	
3		—	253,05	
4		—	250,84	
5		—	248,41	
6		—	245,84	
7		—	243,22	
8		—	240,24	
9		—	237,09	
10		—	233,69	
11		261,56	230,13 \ddot{u}	
12		260,46	226,46	
13		259,29	25 222,81	25 222,48
14		257,88	218,80	218,30
15		256,33	214,57	214,07
16		254,58	210,08	209,62
17		252,49	205,47	205,06
18		250,40	200,58	200,07
19		247,92	195,59	195,00
20		245,32	190,29	189,67
21		242,57	184,77	184,25
22		239,61	179,24	178,55
23		236,36	173,36	172,69
24		232,95	167,54 \ddot{u}	166,30
25		—	161,04	160,22
26		225,61	154,58	153,85
27		221,51	147,93	147,11
28		217,39	141,02	140,22
29	25 213,42	25 212,98	134,00	132,80 \ddot{u}
30	209,08	208,34	126,77	125,88
31	204,40	203,49	119,24	118,28
32	199,40	198,30	111,63	110,68
33	194,22	193,19	103,61	102,68
34	188,68	187,59	99,56	99,4,59
35	182,97	181,92	—	—
36	176,94	—	—	—

Mit * gezeichnete Linien fallen mit Linien derselben Bande zusammen

Zweige sind jeweils mit R_1 bzw. P_1 bezeichnet. Für kleine K -Werte sind die Dubletts nicht getrennt.

Die richtige *relative Numerierung* der Zweige ergab sich durch systematisches Probieren, bis die Kombinationsdifferenzen

$$\Delta_2 F'_i(K) = R_i(K) - P_i(K) \text{ bzw. } \Delta_2 F''_i(K) = R_i(K-1) - P_i(K+1)$$

Tabelle 6

Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F_1''(K) = R_1(K-1) - P_1(K+1)$ für $v'' = 0$

K	3,0-Bande		2,0-Bande	
	$\Delta_2 F_1''$	$\Delta_2 F_2''$	$\Delta_2 F_1''$	$\Delta_2 F_1''$
7		(23,42)	—	
8		26,97	—	
9		30,19	—	
10		33,35	(34,13)	
11	36,41	36,68	(37,40)	(41,29)
12	39,62	40,00	(40,65)	43,14
13	42,61	43,08	—	45,97
14	45,86	46,37	—	—
15	48,90	49,36	49,19	—
16	52,10	52,60	52,33	52,40
17	55,45	55,96	55,79	—
18	58,63	59,21	59,01	58,77
19	62,16	62,03	61,92	62,02
20	65,03	65,13	65,10	65,09
21	68,35	68,39	68,23	68,06
22	71,49	71,47	71,52	71,52
23	74,69	74,71	74,64	74,60
24	77,85	77,82	77,58	77,64
25	80,99	81,08	80,77	80,94
26	84,20	84,23	84,16	84,18
27	87,22	87,26	87,17	87,28
28	90,48	90,47	90,27	90,49
29	93,67	93,70	93,47	93,53
30	96,80	96,86	96,63	96,72
31	99,90	99,92	99,79	99,84
32	103,14	103,15	102,91	102,96
33	106,25	106,28	106,14	106,21
34	109,39	109,36	109,34	109,29
35	112,58	112,52	112,56	112,41
36	115,71	115,73	115,61	115,69
37	—	—	118,79	118,77
38	121,94	121,91	121,80*	121,98
39	125,10	125,17	125,08*	124,96
40	128,23	128,29	128,12*	128,11
41	131,41	131,42	131,20	131,43
42	134,44	134,51	134,40	134,50
43	137,61	137,56	137,59	137,56
44	140,76	140,90	140,73	140,72
45	143,91	143,96	143,84	143,80
46	146,93	146,98	—	—
47	150,14	150,22	—	—

von Banden mit gleichen oberen bzw. unteren Zuständen exakt übereinstimmten, und außerdem aus der Rotationsstörung des oberen Zustandes mit $v' = 0$ (vgl. weiter unten). Die absolute

Numerierung ergibt sich dann leicht aus der Bedingung, daß $\Delta_2 F(K) \approx 4 B \left(K + \frac{1}{2} \right)$ sein muß.

In Tab. 6 sind als Beispiel die *Kombinationsdifferenzen* für den unteren Zustand $v'' = 0$ zusammengestellt. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der aus den Banden 3,0 und 2,0 berechneten Kombinationsdifferenzen für höhere K -Werte, bei denen die Doublets in beiden Zweigen klar getrennt sind, meistens besser als $\pm 0,1 \text{ cm}^{-1}$.

In Fig. 4 ist der Verlauf der Doubletaufspaltung im *P*- und *R*-Zweig für die 3,0-Bande in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl K aufgetragen. Wie man sieht, nimmt

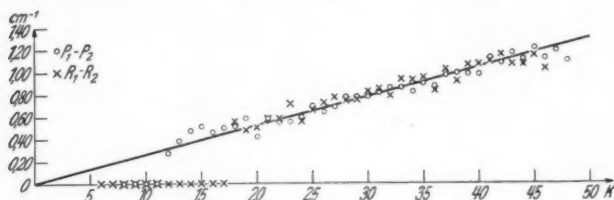


Fig. 4. Doubletaufspaltung im *P*- und *R*-Zweig der 3-0-Bande

die Aufspaltung innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommen linear mit K zu. Das ist in bester Übereinstimmung mit dem, was für einen $2 \sum - 2 \sum$ -Übergang zu erwarten ist. Die Aufspaltung eines $2 \sum$ -Terms ist nämlich in erster Näherung¹⁾

$$\Delta_{12}(K) = \gamma \left(K + \frac{1}{2} \right)$$

und daher ist für die beiden Zweige

$$\Delta v_{12}(P) = (\gamma' - \gamma'') K - \frac{1}{2} (\gamma' + \gamma''),$$

$$\Delta v_{12}(R) = (\gamma' - \gamma'') K + \frac{1}{2} (3\gamma' - \gamma''),$$

d. h. die Aufspaltung wächst linear mit K . Wie aus Fig. 4 hervorgeht, ist der Unterschied der Aufspaltung entsprechender Linien (gleiches K'') des *P*- und *R*-Zweiges (\circ und \times in der Figur) in Übereinstimmung mit der Formel sehr klein. Nach dieser wäre er nämlich gleich $2\gamma'$. Die Aufspaltung für $K = 0$, die man aus der Kurve extrapolieren würde, ist ebenfalls von 0 nicht zu unterscheiden. Man erhält also aus der Figur nur

¹⁾ Vgl. W. Jevous, Report on Band Spectra of Diatomic Molecules, London 1932. S. 158.

einen genauen Wert für $(\gamma' - \gamma'')$ durch die Neigung der Geraden und zwar ergibt sich für das Beispiel der 3,0-Bande $(\gamma' - \gamma'') = 0,0263 \text{ cm}^{-1}$. (Die entsprechenden Werte für die anderen Banden sind in Tab. 7 angegeben). Die Einzelwerte von γ' und γ'' können dagegen aus den vorhandenen Daten nicht sehr genau ermittelt werden. Einen ungefähren Wert kann man aus der Differenz der Kombinationsdifferenzen $\Delta_2 F_1 - \Delta_2 F_2$ erhalten. Diese Differenz sollte nämlich, wie man leicht sieht, 2γ betragen, also für alle K -Werte konstant sein. Tatsächlich streuen wegen der Kleinheit von γ im vorliegenden Fall diese Differenzen praktisch um 0 herum. Durch Mittelbildung ergibt sich aber wenigstens ein angenäherter Wert und zwar

$$\gamma'' = -0,017 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \gamma' = +0,006 \text{ cm}^{-1},$$

was zu einer ungefähren Übereinstimmung mit den genaueren Werten für $(\gamma' - \gamma'')$ führt (vgl. Tab. 7). Die Aufspaltung hat also in den beiden $^2\Sigma$ -Termen das entgegengesetzte Vorzeichen und ist dem Betrag nach im unteren Zustand etwa dreimal so groß wie im oberen. Aus dem Unterschied der $(\gamma' - \gamma'')$ -Werte für die verschiedenen Banden (vgl. Tab. 7) folgt, daß γ'' dem Betrag nach mit wachsendem v'' wächst, während γ' dem Betrag nach mit wachsendem v' abnimmt.

Ob im oberen oder im unteren Zustand die Niveaus mit $J = K + \frac{1}{2}$ höher als die mit $J = K - \frac{1}{2}$ liegen, ließe sich nur entscheiden durch genaue Untersuchung des Intensitätsverhältnisses der Dubletts bei kleinen K -Werten, was im vorliegenden Fall nicht durchführbar war.

Tabelle 7
Rotationskonstanten des CP-Moleküls

Term	$^2\Sigma$		$^2\Sigma^*$		$^2\Pi$
	$B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$D \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$B \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
(e)	0,79863	$1,326 \cdot 10^{-6}$	0,68289	$1,821 \cdot 10^{-6}$	0,6980
0	0,79575	—	0,67988	—	0,6949
1	0,78958	—	—	—	0,6853
2	—	—	0,66634	—	0,6795
3	0,7784	—	0,66106	—	—
$\alpha = 0,00597 \text{ cm}^{-1}$			$\alpha = 0,00628 \text{ cm}^{-1}$		$\alpha = 0,0077 \text{ cm}^{-1}$
$\gamma = -0,017 \text{ cm}^{-1}$			$\gamma = +0,006 \text{ cm}^{-1}$		
$(\gamma_2' - \gamma_0'') = 0,0273 \text{ cm}^{-1},$			$(\gamma_0' - \gamma_1'') = 0,0292 \text{ cm}^{-1},$		
$(\gamma_3' - \gamma_0'') = 0,0263 \text{ cm}^{-1},$			$(\gamma_0' - \gamma_3'') = 0,0300 \text{ cm}^{-1}.$		

Die Rotationskonstanten B , a und D , wurden aus den obigen Daten in der üblichen Weise (D nach der Kratzer-schen Formel) ermittelt. Sie sind zusammen mit den γ -Werten in Tab. 7 zusammengestellt. Bei der Berechnung der B -Werte wurden die A_2F_1 - und A_2F_2 -Werte in gleicher Weise berücksichtigt. Die Genauigkeit der angegebenen Werte ist so, daß die letzte angegebene Stelle erheblich falsch sein kann.

b) Die $^2\Sigma^* \rightarrow ^2\Pi$ -Banden

Die grünblauen Banden wurden *nicht* mit dem Darmstädter 3 m-Gitter aufgenommen. Sie sind wesentlich schwächer als die ultravioletten Banden und daher viel schwerer überlagerungsfrei zu erhalten. Eine genaue Feinstrukturanalyse kann daher nicht gegeben werden. Immerhin folgt, wie oben schon erwähnt, aus der Tatsache, daß jede Bande vier Kanten mit den angegebenen Intensitätsverhältnissen zeigt, *eindeutig, daß es sich um einen $^2\Sigma^* \rightarrow ^2\Pi$ -Übergang handelt*¹⁾. Die Größe der Dublettaufspaltung ($158,27 \text{ cm}^{-1}$) stimmt überein mit dem, was man für ein solches Molekül auf Grund der Erfahrungen bei anderen Molekülen erwarten sollte.

Da die B -Werte des oberen Zustandes aus der Analyse der ultravioletten Banden genau bekannt sind, kann man ferner aus dem Abstand zusammengehöriger Q - und R -Kanten einen verhältnismäßig genauen Wert für die *Rotationskonstanten des unteren $^2\Pi$ -Zustandes* erhalten. Die so erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tab. 7 aufgeführt.

V. Molekülkonstanten, Potentialkurven

In Tab. 8 sind die oben ermittelten *Konstanten des CP-Moleküls* für die drei Elektronenzustände $^2\Sigma$, $^2\Sigma^*$, $^2\Pi$, sowie die daraus ermittelten Werte für die *Trägheitsmomente, Kernabstände und Dissoziationswärmen* in diesen Zuständen zusammengestellt. Wegen der geringen Zahl der beobachteten Schwingungsniveaus beanspruchen die angegebenen Dissoziationswärmen keinen hohen Grad von Genauigkeit.

In Fig. 5 sind die nach Morse mit den obigen Konstanten berechneten Potentialkurven gezeichnet. Entsprechend dem soeben Gesagten ist die Lage der Asymptoten dieser Kurven sehr ungenau. Nur der Teil in der Nähe der Potentialminima beansprucht größere Genauigkeit.

1) Da der obere Zustand sicher mit dem oberen $^2\Sigma^*$ -Zustand der ultravioletten Banden identisch ist, scheidet die Möglichkeit $^1\Pi \rightarrow ^2\Sigma$ aus.

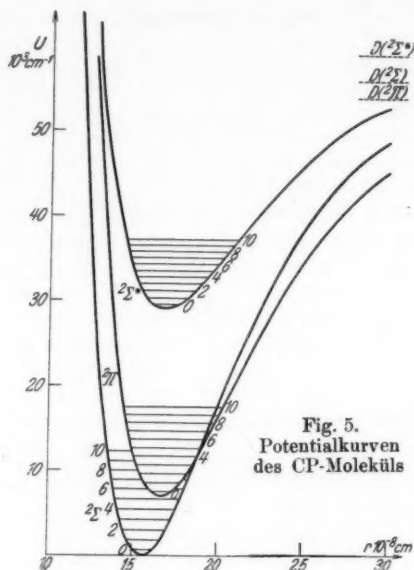


Fig. 5.
Potentialkurven
des CP-Moleküls

Tabelle 8
Konstanten des CP-Moleküls

Term		$^2\Sigma$	$^2\Sigma^*$	$^2\Pi$
A_e ¹⁾	cm ⁻¹	0	29100,35	6894,93
	Volt	0	3,588	7053,20
D (Diss.- Wärme)	cm ⁻¹	56000	30000	47000
	Volt	6,9	3,7	5,8
ω_e	cm ⁻¹	1239,67	836,32	1061,99
ω_0	cm ⁻¹	1232,81	830,40	1055,95
$\omega_e x_e = \omega_0 x_0$	cm ⁻¹	6,86	5,917	6,035
B_e	cm ⁻¹	0,79863	0,68289	0,6980
B_0	cm ⁻¹	0,79575	0,67988	0,6949
α	cm ⁻¹	0,00597	0,00628	0,0077
D_e (Rot. konst.)	cm ⁻¹	$1,326 \cdot 10^{-6}$	$1,821 \cdot 10^{-6}$	—
γ	cm ⁻¹	- 0,017	+ 0,006	—
r_e	10 ⁻⁸ cm	1,5583	1,6852	1,667
r_0	10 ⁻⁸ cm	1,5611	1,6889	1,671
I_e	10 ⁻⁴⁰ g cm ²	34,618	40,485	39,61
I_0	10 ⁻⁴⁰ g cm ²	34,743	40,665	39,79

1) A_0 ist in Tab. 9 angegeben.

VI. Die Störungen

Wie aus Fig. 2 hervorgeht, treten im oberen $^2\Sigma^*$ -Zustand erhebliche *Schwingungsstörungen* auf. Diese sind allerdings nur aus Kantenmessungen abgeleitet; jedoch zeigt die Rotationsanalyse der ebenfalls gestörten 2, 0- und 3, 0-Bande einen vollkommen glatten Verlauf der Rotationsquanten, so daß es nicht sehr wahrscheinlich erscheint, daß die Schwingungsstörungen durch Rotationsstörungen in der Nähe der Kante,

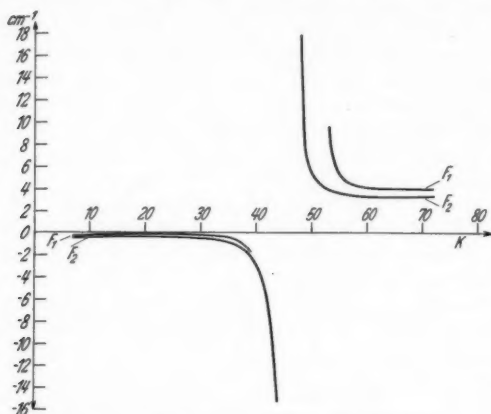


Fig. 6. Störung im $^2\Sigma^*$ ($v' = 0$)-Zustand.
Abweichung vom berechneten Termverlauf

wo die Auflösung nicht vollkommen ist, vorgetäuscht sind, wie dies ja in manchen anderen Fällen beobachtet ist.

Die Störung des $^2\Sigma^*$ -Zustandes kann entweder durch den $^2\Pi$ - oder den $^2\Sigma$ -Zustand hervorgerufen sein¹⁾. Da aber nach Kronig zwei Zustände mit $\Delta J = \pm 1$ sich ohne Rotation nicht stören können, muß es sich hier, wenn es sich wirklich um eine reine Schwingungsstörung handelt, um eine *Störung des $^2\Sigma^*$ -Zustandes durch den $^2\Sigma$ -Grundzustand* handeln. Die Schwingungsquanten des Grundzustandes sind nicht weit genug bekannt, um mit einiger Sicherheit die genaue Lage der Terme in dem Störungsgebiet vorauszusagen. Immerhin ergibt sich aber durch lineare Extrapolation, daß die Schwingungs-

1) Andere Zustände sind in diesem Bereich wahrscheinlich nicht vorhanden.

quanten des unteren Zustandes in der Höhe des $^2\Sigma^*$ -Zustandes gerade eine ähnliche Größe haben wie in diesem. Ob eine starke Annäherung der betreffenden Potentialkurven, die für das Zustandekommen der Schwingungsstörung ja notwendig ist¹⁾, hier stattfindet, läßt sich ebenfalls wegen der weiten Extrapolation nicht entscheiden.

Eine recht interessante *Rotationsstörung* tritt im oberen Zustand mit $v' = 0$ auf. In Fig. 6 ist die Abweichung der Rotationsterme vom glatten mit den obigen *B*- und *D*-Werten berechneten Verlauf aufgetragen. Es sind beide Dublett-komponenten gestört und zwar die mit F_1 bezeichnete Komponente stärker als die mit F_2 bezeichnete. Nach der Störung bleibt eine beträchtliche Gesamtverschiebung zurück. Ob diese Störung ebenfalls vom $^2\Sigma$ -Grundzustand oder aber vom $^2\Pi$ -Zustand hervorgerufen wird, läßt sich nicht entscheiden.

VII. Diskussion, Vergleich mit anderen Molekülen

Aus der oben eindeutig erwiesenen Tatsache, daß die bei den beobachteten Elektronenübergängen beteiligten Terme Dublettterme sind, ergibt sich, daß der Träger der beiden Bandensysteme ungerade Elektronenzahl haben muß. PN ist damit als Träger ausgeschlossen. Da auf jeden Fall Phosphor beteiligt ist, kommt demnach nur CP oder PO in Frage²⁾. Das oben gefundene Termschema ist nun vollkommen analog dem Termschema der Moleküle mit 13 Elektronen CN, N_2^+ , CO^+ und BO. Eine solche Ähnlichkeit ist aber gerade zu erwarten, wenn CP der Träger der beiden Bandensysteme ist, da CP sich ja hinsichtlich seiner Elektronenkonfiguration von den genannten Molekülen nur durch eine abgeschlossene Schale, (die *L*-Schale des P-Atoms) unterscheidet. Diese Ähnlichkeit wäre jedoch vollkommen unverständlich, wenn der Träger PO wäre. Es besteht auch nicht der mindeste Zusammenhang mit den bekannten Termen von PO, die ihrerseits denen des NO sehr ähnlich sind. Es dürfte damit *sichergestellt* sein, daß der Träger *wirklich CP ist*, wie schon früher (a. a. O.) angenommen wurde.

In Fig. 7 sind die Termschemata der Moleküle CP, SiN, CN, N_2^+ , CO^+ , BO und AlO zum Vergleich wiedergegeben. Alle diese Moleküle haben außer abgeschlossenen Schalen

1) Vgl. z. B. G. Herzberg, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **10**, S. 207. 1931.

2) P_2^+ ist wegen des fehlenden Intensitätswechsels ganz ausgeschlossen.

9 Außenelektronen. Für alle ist der Grundzustand $^2\Sigma$, und ein Übergang von einem angeregten $^2\Sigma$ -Zustand zum Grundzustand bildet das intensivste Bandensystem. Dazwischen liegt noch ein $^2\Pi$ -Zustand, der allerdings nicht bei allen gefunden ist. Es ist nun sehr auffällig, daß bei den ersten vier Molekülen der obigen Reihe, die aus je einem Atom bzw. Ion mit vier und einem mit fünf Außenelektronen bestehen,

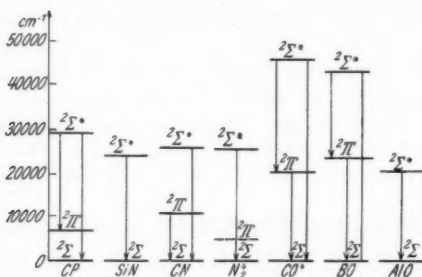


Fig. 7. Termschemata der Moleküle mit 9 Außenelektronen

trotz der großen Verschiedenheit der Masse die Anregungsenergie des angeregten $^2\Sigma^*$ -Zustandes nahezu dieselbe ist, während sie bei den übrigen drei Molekülen, die aus einem Atom mit drei und einem mit sechs Außenelektronen bestehen, wesentlich davon verschieden sind.

Der $^2\Pi$ -Zustand verhält sich dagegen anders. Er liegt bei CP merklich tiefer als bei CN. Daher ist auch der den roten CN-Banden entsprechende Übergang bei CP nicht beobachtet. Er würde zu weit im Ultrarot liegen. Daß umgekehrt der $^2\Sigma^* \rightarrow ^2\Pi$ -Übergang bei CN im Gegensatz zu CP nicht beobachtet ist, ist nicht so verständlich, da er im nahen Rot liegen würde. Es mag aber damit zusammenhängen, daß an derselben Stelle die $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$ -Banden liegen.

Ein weiterer Unterschied zwischen CP und SiN einerseits und CN und N_2^+ andererseits besteht in der Verschiedenheit der Abschattierung der einander entsprechenden Bandensysteme, was daher rührt, daß bei CN und N_2^+ der $^2\Sigma^*$ -Zustand kleineren, bei CP und SiN größeren Kernabstand der Gleichgewichtslage hat als der $^2\Sigma$ -Zustand (vgl. die obigen Potentialkurven).

In Tab. 9 sind die wichtigeren Konstanten der Moleküle CP, SiN, CN, N_2^+ , sowie PN und N_2 zum Vergleich zu-

sammengestellt. Wie zu erwarten war, stehen die Konstanten der Grundzustände des CP und SiN zu denen des CN und N_2^+ in etwa demselben Verhältnis wie die des PN zu denen des N_2 . Für CP, SiN bzw. CN und N_2^+ sind die Kernabstände etwas größer, die Schwingungsfrequenzen etwas kleiner als für PN bzw. N_2 .

Tabelle 9¹⁾

Molekül	Termart	A_0 (cm^{-1})	ω_0 (cm^{-1})	$\omega_0 x_0$ (cm^{-1})	D (Volt)	B_0 (cm^{-1})	r_e (ÅE)
CP	$^3\Sigma$	—	1232,81	6,86	6,9	0,79575	1,5583
	$^2\Pi$	6806,30 6964,57	1055,95	6,035	5,8	0,6949	1,667
	$^2\Sigma^*$	28898,92	830,40	5,917	3,7	0,67988	1,6852
SiN	$^3\Sigma$	—	1145,120	6,5600	6,2	0,7282	1,568
	$^2\Pi_i$?	1025,9	6,4	5,1	—	—
	$^2\Sigma^*$	24236,52	1014,359	16,5457	1,9	0,7183	1,576
CN	$^3\Sigma$	—	2055,616	13,176	9,7	1,8904	1,169
	$^2\Pi_i$	10929,3 10877,1	1775,776	12,883	6,8	1,6903	1,236
	$^2\Sigma^*$	25797,8	2143,90	21,27	4,8	1,9590	1,148
N_2^+	$^3\Sigma$	—	2191,02	16,196	6,2	1,920	1,113
	$^2\Pi_i$	Durch Störungen im $^3\Sigma^*$ -Zustand festgestellt					
	$^2\Sigma^*$	25565,9	2396,22	24,070	3,1	2,074	1,071
PN	$^1\Sigma$	—	1330,26	6,983	6,3	0,78340	1,4869
	$^1\Pi_u$	39688,52	1095,87	7,222	5,1	0,72740	1,5424
N_2	$^1\Sigma$	—	2345,16	14,45	7,34	1,992	1,094
	$^1\Pi_u$	68962,7	1678,96	13,32	5,7	~1,52	~1,26

Die größere Dublettaufspaltung des $^2\Pi$ -Zustandes des CP gegenüber der des CN entspricht, wie schon erwähnt, dem größeren Atomgewicht des P-Atoms. Ferner ist anzunehmen, daß auch bei CP, wie bei CN der $^2\Pi$ -Zustand ein $^2\Pi_i$ -Zustand ist.

Entsprechend der nachgewiesenen großen Ähnlichkeit von CP und CN ist auch zu erwarten, daß die Dissoziationsvorgänge ähnlich sind. Leider erlauben die vorliegenden Daten nur eine sehr rohe Bestimmung der Dissoziationswärmen. Daher läßt sich nicht sicher sagen, ob die Potentialkurven der beiden $^3\Sigma$ -Zustände von CP sich überschneiden, wie dies früher²⁾

1) Die Zahlen sind z. T. dem Buch von Jevous (a. a. O.) bzw. den dort zitierten Arbeiten entnommen.

2) G. Herzberg, Ztschr. f. Phys. 52. S. 815. 1929; W. Heitler u. G. Herzberg, Ztschr. f. Phys. 53. S. 52. 1929.

bei CN gefunden wurde. Es ist aber ohnehin durch die neueren Erfahrungen mit der Bestimmung von Dissoziationswärmen durch Extrapolation der Schwingungsquanten unsicher geworden, ob die damals gezogenen Schlüsse genügend sicher sind. Jedenfalls können sich aber nach den Wigner-Witmer'schen Zuordnungsregeln die beiden $^2\Sigma$ -Zustände bei CP wie bei CN nicht beide aus normalen Atomen ergeben.

Aus der Tatsache der großen Ähnlichkeit der Elektronenzustände von CN und N_2^+ mit denen von CP und SiN folgt, daß auch bei den letzteren trotz der viel größeren Verschiedenheit der Kerne die Elektronenkonfigurationen ähnlich sind, und zwar für die drei Zustände $\sigma^2\pi^4\sigma^2\Sigma$, $\sigma^2\pi^3\sigma^2\Pi$, und $\sigma\pi^4\sigma^2\Sigma^*$.

Die große Ähnlichkeit der Elektronenstruktur von CP und SiN mit der von CN und N_2^+ ist deshalb besonders auffällig, weil die Ähnlichkeit zwischen PN und N_2 keineswegs so weit geht. Die Anregungsenergie zum ersten angeregten Singulettzustand ist bei ihnen ganz wesentlich verschieden (vgl. Tab. 9). Noch größer ist der Unterschied zwischen N_2 und P_2^1 , bei denen sogar die Art des angeregten Elektronenzustandes verschieden ist (bei N_2 $^1\Pi_u$ bei P_2 $^1\Sigma_u^+$). In diesem Zusammenhang wäre es interessant, nach Banden von SiP und P_2^+ zu suchen, um festzustellen, ob zwischen SiP bzw. P_2^+ einerseits und CN bzw. N_2^+ andererseits auch ein größerer Unterschied besteht als zwischen CP bzw. SiN und CN bzw. N_2^+ .

VIII. Zusammenfassung

Es wird die Rotations- und Schwingungsanalyse von zwei neuen Bandensystemen mit gemeinsamem oberem Zustand beschrieben, von denen nachgewiesen wird, daß sie als Träger das bisher nicht bekannte Molekül CP haben. Es handelt sich um einen $^2\Sigma^* \rightarrow ^2\Sigma$ -Übergang im nahen Ultraviolett und einen $^2\Sigma^* \rightarrow ^2\Pi$ -Übergang im Blau-Grün. Die Kantenformeln für beide Systeme werden angegeben. Aus der genauen Feinstrukturanalyse des Überganges ergeben sich sehr genaue Werte für das Trägheitsmoment und den Kernabstand des CP-Moleküls im $^2\Sigma^*$ und $^2\Sigma$ -Zustand. Für den $^2\Pi$ -Zustand ergeben sich aus dem Abstand von R- und Q-Kante angenäherte Werte für die Rotationskonstanten. Der $^2\Sigma^*$ -Zustand zeigt sowohl starke Schwingungs- wie auch Rotationsstörungen. Am Schluß wird ein Vergleich des CP mit den Molekülen

1) Vgl. G. Herzberg, Ann. d. Phys. [5] 15. S. 677. 1932.

SiN, CN, N_2^+ , BO, CO^+ und AlO durchgeführt, die die gleiche Zahl von Außenelektronen haben. Auffällig ist die sehr große Ähnlichkeit der Moleküle CP, SiN, CN und N_2^+ .

Ein Teil der Aufnahmen wurde von dem einen von uns (G. H.) im H. H. Wills Physical Laboratory der Universität Bristol gemacht. Er möchte dem Leiter dieses Instituts, Herrn Prof. A. M. Tyndall für die freundliche Aufnahme in seinem Institut und die bereitwillige Überlassung aller notwendigen Mittel aufs herzlichste danken.

Außerdem danken wir Herrn Prof. Dr. H. Rau für sein freundliches Interesse und die Bereitstellung der Mittel des Darmstädter Instituts.

Schließlich haben wir der Hochschulgesellschaft Darmstadt sowie der Helmholtz-Gesellschaft für die Bewilligung von Mitteln zu danken.

Darmstadt, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im Juli 1934.

(Eingegangen 8. Juli 1934)

Die Messung hoher Spannungen mittels Elektronenbeugung

Von E. Rupp

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG)

(Mit 4 Figuren)

In einer vorhergehenden Untersuchung¹⁾ konnte der Nachweis geführt werden, daß die de Brogliesche Beziehung:

$$(1) \quad \lambda = \frac{h}{m v} \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}$$

bis auf 1% gültig ist, wenn Elektronen von 100—250 kV an dünnen Goldfolien gebeugt werden. Die Bestimmung der Elektronenwellenlänge λ erfolgte einmal aus der Auswertung der Beugungsaufnahmen, zum anderen aus der Messung der Scheitel- und Effektivwerte der Beschleunigungsspannung.

Setzen wir Gültigkeit der de Broglieschen Beziehung voraus, so kann man aus Beugungsaufnahmen Spannungen messen und Hochspannungselektrometer eichen. Diese Methode ist schon öfters von verschiedenen Forschern angewendet worden. In der vorliegenden Mitteilung soll gezeigt werden, wie groß die Genauigkeit dieser Spannungsmessungen sein kann und in welcher Weise man bei der Eichung eines Hochspannungselektrometers vorgehen kann. Die Messungen erstrecken sich auf Gleichspannung zwischen 70 und 280 kV. Die Beugungsaufnahmen werden an dünnen Goldfolien durchgeführt.

A. Spannungsmessungen aus Beugungsaufnahmen

1. Versuchsanordnung

Zur Erzeugung der Elektronen wird eine Hochvakuumröhre mit Glühkathode verwendet. Der Elektronenstrahl wird durch eine Blendenröhre mit zwei Blenden von 0,1 mm und einer Blende 0,3 mm (Länge 100 mm) ausgesondert. Unmittel-

1) E. Rupp, *Ann. d. Phys.* [5] **10**, S. 927. 1934.

bar hinter der Blendenröhre sitzt die dünne Goldfolie. In einer Entfernung von 350 mm von der Goldfolie befindet sich der photographische Film.

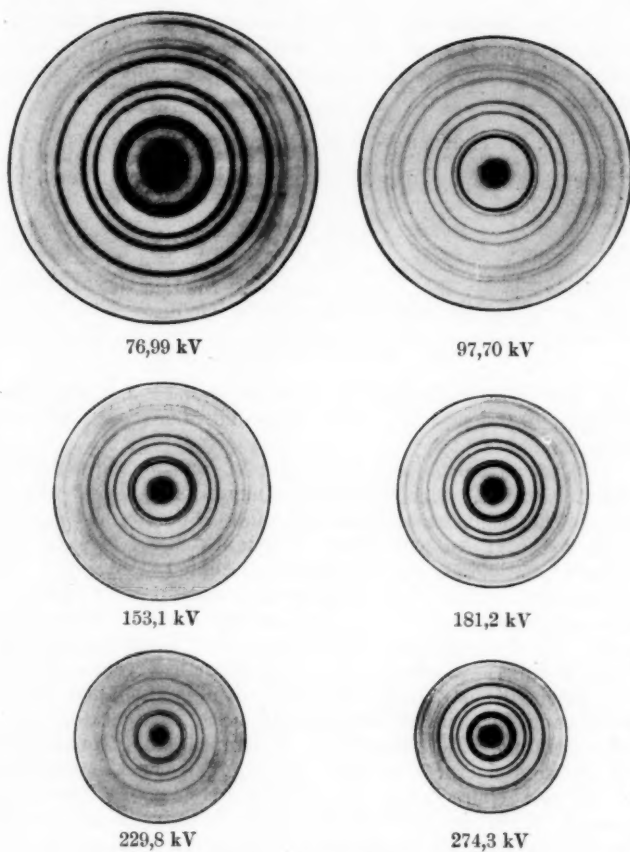


Fig. 1. Beugungsaufnahmen an Gold

Die Hochspannung liefert eine Stabilvoltanlage. Die Spannung wird unmittelbar an der Röhre mit einem Starke-Schröderschen Elektrometer gemessen. Der Elektronenstrahl wird vor der Aufnahme durch einen Magneten abgelenkt.

Der Ausschlag A des Elektrometers wird während der Zeit einer Aufnahme abgelesen. Da diese Zeit nur etwa $\frac{1}{10}$ Sek. beträgt, spielen Spannungsschwankungen an der Röhre keine Rolle.

Die im Bereich von 70—280 kV gewonnenen Beugungsaufnahmen sind in der Fig. 1 wiedergegeben. Man ersieht deutlich die Abnahme der Ringdurchmesser mit steigender Spannung.

2. Auswertung der Beugungsaufnahmen

Zur Bestimmung der Elektronenwellenlänge λ dient die Gleichung:

$$(2) \quad \lambda = \frac{a}{\Sigma} \cdot \frac{D}{2L}.$$

Hierin ist Σ die Wurzel aus der Summe der Indicesquadrate. a ist die Gitterkonstante des Goldes

$$a = 4,065 \pm 0,004 \text{ \AA E.}$$

L ist der Abstand-Folie-Film $L = 350 \pm 0,4$ mm unter Berücksichtigung der Dicke des Aufnahmefilms. D ist der Ringdurchmesser.

Die Werte für D und D/Σ sind in der folgenden Tab. 1 zusammengestellt. Der dort aufgenommene Mittelwert von D wird aus fünf Einzelmessungen bestimmt. Die einzelne Messung geschieht durch Anlegen eines Maßstabes von Ringmitte zu Ringmitte, wobei besonders darauf geachtet wird, daß die Messung durch den Kreismittelpunkt und in verschiedenen Azimutwinkeln erfolgt. Die einzige Unsicherheit dieser Messungen besteht in der genauen Ermittlung der Verbindungslinien Ringmitte links — Kreismittelpunkt — Ringmitte rechts. Durch geometrische Konstruktion des Kreismittelpunktes und durch Ausmessung der Ringdurchmesser mit dem Komparator unter Berücksichtigung der Ringbreite ließe sich die Genauigkeit noch weiter steigern. Da aber die physikalischen Konstanten, die bei der Umrechnung der Wellenlänge in die Spannung eingehen, nicht in dem Maße genau bekannt sind, wurde dieses Verfahren nicht angewendet. Sind doch schon bei dem hier verwendeten Verfahren die in der letzten Zeile der Tab. 1 angegebenen Mittelwerte von D/Σ auf $2-4\%$ genau.

Zur Berechnung der Spannung V in Volt wird die Gleichung

$$(3) \quad \lambda = \sqrt{\frac{149,1}{V}} \cdot \frac{10^{-8}}{\sqrt{1 + 9,824 \cdot 10^{-7} V}} \text{ cm}$$

Tabelle 1
Auswertung der Beugungsaufnahmen

Σ	D	D/Σ	D	D/Σ	D	D/Σ
$\sqrt{3}$	1,271	0,734	1,123	0,643	0,875	0,504
$\sqrt{4}$	1,458	0,730	1,29	0,645	1,00	0,500
$\sqrt{8}$	2,070	0,732	1,82	0,644	1,43	0,505
$\sqrt{11}$	2,42	0,728	2,125	0,640	1,66	0,500
$\sqrt{19}$	3,18	0,730	2,80	0,643	2,18	0,500
$\sqrt{20}$	3,26	0,729	2,88	0,644	2,24	0,501
$\sqrt{24}$	3,56	0,727	3,14	0,640	2,46	0,503
$\sqrt{27}$	3,80	0,732	3,33	0,641	2,60	0,501
$\sqrt{35,5}$	4,35	0,730	3,82	0,642	2,99	0,503
	Mittel:	0,7305 $\pm 0,0022$		0,6424 $\pm 0,0018$		0,5019 $\pm 0,0014$

Σ	D	D/Σ	D	D/Σ	D	D/Σ
$\sqrt{3}$	0,79	0,455	0,69	0,398	0,62	0,358
$\sqrt{4}$	0,91	0,455	0,79	0,394	0,715	0,357
$\sqrt{8}$	1,29	0,456	1,12	0,396	1,015	0,359
$\sqrt{11}$	1,505	0,453	1,315	0,396	1,20	0,361
$\sqrt{19}$	1,98	0,454	1,73	0,397	1,57	0,360
$\sqrt{20}$	2,04	0,456	1,77	0,396	1,60	0,358
$\sqrt{24}$	2,22	0,453	1,95	0,397	1,75	0,357
$\sqrt{27}$	2,36	0,455	2,05	0,394	1,88	0,361
$\sqrt{35,5}$	2,70	0,453	2,38	0,399	2,15	0,360
	Mittel:	0,4544 $\pm 0,0015$		0,3961 $\pm 0,0017$		0,3590 $\pm 0,0015$

zugrunde gelegt¹⁾. Am Schluß der früheren Veröffentlichung²⁾ ist eine Zahlentafel für λ und V und für die relativistische Korrektur

$$R = \frac{1}{\sqrt{1 + 9,836 \cdot 10^{-7} V}}$$

1) In der früheren Mitteilung ist der Wert 149,55 benutzt worden. Legt man die verbesserten Konstanten $h = 6,547$, $e = 4,770$ und $m = 9,03$ zugrunde, so findet man 149,1. Im Korrektionsglied R wird der alte Wert 9,836 beibehalten, da der mit den verbesserten Konstanten berechnete Wert 9,824 für Spannungen bis 1000 kV die gleichen Korrektionswerte ergibt.

2) a. a. O., S. 945.

angegeben. Kommt es nur darauf an, die Spannung auf einige Prozente genau zu kennen, so verwendet man eine Kurve nach Art der Fig. 2 zur Umrechnung der Wellenlängen in Spannungen. Man erreicht damit eine Ablesegenauigkeit in der Spannungsmessung von 1–3 %.

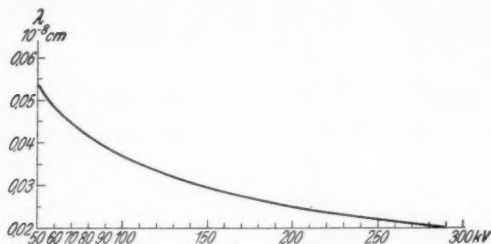


Fig. 2. Zusammenhang zwischen Spannung V und Wellenlänge λ der Elektronen

Will man eine größere Genauigkeit haben, so kann man natürlich V aus λ ausrechnen mit Hilfe der Gl. (3). Ein bequemerer Weg mit meistens ausreichender Genauigkeit ist

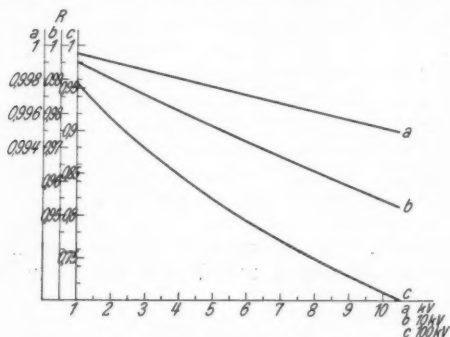


Fig. 3. Relativistische Korrektur R für verschiedene Spannungen

aber der folgende: Mit Hilfe der Fig. 2 entnimmt man aus λ den zugehörigen V -Wert in erster Näherung. Dann ermittelt man mit Hilfe der Fig. 3 die zu diesem V gehörige relativistische Korrektur R mit möglichst großer Genauigkeit. Schließlich rechnet man die wahre Spannung mit Hilfe der

Gleichung $V = \frac{149,1}{\lambda^2} R^2$ aus. Man erhält V in Volt, wenn man λ in 10^{-8} cm einsetzt.

In der Tab. 2 sind die so gefundenen Werte für λ und für V und die Ausschläge A des Elektrometers eingetragen unter Angabe der mittleren Fehler in Prozenten. Die Fehler der physikalischen Konstanten h , e und c und in a sind nicht berücksichtigt.

Tabelle 2
Wellenlängen und Spannungen

A	11	18	42	59	94	132	Skt.
λ	0,04242 $\pm 0,3\%$	0,03730 $\pm 0,3\%$	0,02915 $\pm 0,4\%$	0,02639 $\pm 0,4\%$	0,02300 $\pm 0,4\%$	0,02085 $\pm 0,4\%$	ÅE
V	76,99 $\pm 0,6\%$	97,70 $\pm 0,6\%$	153,1 $\pm 0,6\%$	181,2 $\pm 0,6\%$	229,8 $\pm 0,8\%$	274,3 $\pm 0,8\%$	kV

B. Eichung des Starke-Schröderschen Elektrometers

Die Eichkurve des Elektrometers ist in der Fig. 4 gegeben. Hierbei ist das Quadrat der Spannung gegen die ab-

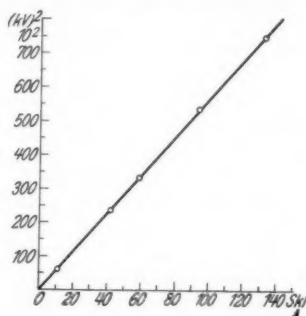


Fig. 4. Eichkurve des Starke-Schröderschen Elektrometers aus Beugungsaufnahmen

gelesenen Skalenteile aufgetragen auf Grund der Tab. 2. Durch die Meßpunkte kann man mit großer Sicherheit eine Gerade legen, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems geht. Man erhält damit einen guten Beweis für die Richtigkeit der theoretischen Forderung, daß der Ausschlag des Elektrometers nach Starke-Schröder proportional dem

Quadrat der Spannung ist¹⁾. Die Genauigkeit, mit der man aus der Eichkurve Spannungen ablesen kann, ist 1—2 %.

Die Eichkurve gibt die Effektivwerte der Spannung an. Die Scheitelwerte liegen für die niedrigeren Spannungen 2,5 %, für die höchsten Spannungen 1 % höher, wie aus der Breite der Beugungsringe geschlossen werden kann. Die Belastung der Hochspannungsanlage ist dabei etwa 0,5 mA.

Zusammenfassung

Es werden Beugungsaufnahmen an Gold mit Beschleunigungsspannungen von 70—280 kV mitgeteilt. Die Aufnahmen werden zur Bestimmung der Wellenlänge und der Hochspannung und zur Eichung eines Elektrometers nach Starke-Schröder ausgewertet. Die Genauigkeit der Spannungsmessungen aus den Beugungsringen beträgt 0,6—0,8 %.

1) H. Starke u. R. Schröder, Arch. f. Elektrotechn. **20**. S. 115. 1928. Das hier verwendete Elektrometer hat ein anderes Gehäuse als das in Ann. d. Phys. [5] **10**. S. 940. 1931 benutzte.

Berlin-Reinickendorf.

(Eingegangen 23. Juni 1934)

Zur Dynamik nichtstationärer Gasentladungen. I**(Elektrodynamik der intermittierenden Glühentladung und des Zähleffektes)*)****Von Herbert Gawehn**

(Mit 17 Figuren)

Einleitung

In der Schaltskizze, Fig. 1, ist eine konstante Stromquelle mit der Spannung V_0 , ein Widerstand R und die Gasentladungsstrecke G in Serie geschaltet. Parallel zu G (oder auch zu R , was praktisch auf dasselbe hinauskommt) liegt ein Kondensator, dessen Kapazität mit derjenigen der Elektroden zu einer Größe C zusammengefaßt gedacht werden kann. Steigert man V_0 von Null an aufwärts, so bleibt zunächst die Elektrodenspannung V praktisch gleich V_0 , bis die Zündspannung V_z erreicht ist und Entladung eintritt. Für $V_0 \geq V_z$ beobachtet man folgende bekannte Erscheinungen. Die Entladung stabilisiert sich, wenn V_0 hinreichend groß und C und R hinreichend klein sind, bei einer von den Parametern der Schaltung abhängenden stationären Brennspannung \bar{V} . Die Mannigfaltigkeit aller möglichen Werte von \bar{V} als Funktion der Entladungsstromstärke J heißt die „statische (besser: stationäre) Charakteristik“ der Entladungsstrecke. Ist hingegen V_0 klein und gleichzeitig C und R genügend groß, so treten einzelne Entladungsstöße (Blinken, „Schwingungen zweiter Art“) auf. Schließlich beobachtet man auch noch Schwingungen („erster Art“) als Übergang zwischen der stationären und der diskontinuierlichen Entladungsform. In all diesen Fällen durchläuft der Momentanzustand der Entladung im J - V -Diagramm Kurven, für welche die Bezeichnung „dynamische Charakteristiken“ üblich ist. Der Verlauf dieser Kurven hängt, in noch ungeklärter Weise, von der Schaltung ebenso wie von den Eigenschaften der Gasstrecke ab. Insofern ist die Bezeichnung „Charakteristik“ irreführend.

*) Greifswalder Dissertation.

Der Zündvorgang selbst ist durch die Townsendsche Theorie mit ihren Erweiterungen [in neuester Zeit besonders durch W. Rogowski¹⁾] ziemlich weitgehend gedeutet. Ebenso sind die Bedingungen, unter denen eine stationäre Entladung möglich ist, durch die Theorien von W. Kaufmann²⁾ und W. Dällenbach³⁾ weitgehend erforscht. Im Gegensatz hierzu liegt fast nur experimentelles Material über die dynamischen Zustände vor, die eine Entladung zwischen Zündung und Stabilisierung oder zwischen Zündung und Löschung durchläuft. Hier sind vor allem die Arbeiten von G. Valle⁴⁾ zu nennen. Die Theorie dynamischer Entladungszustände ist — wenigstens auf dem Gebiet der Glimmentladung — über erste Ansätze noch nicht hinausgekommen. Auf die einfache Frage, warum eine einmal gezündete Entladung sich in einen Falle stabilisiert, im anderen Falle wieder abreißt, sucht man in der Literatur vergeblich nach einer befriedigenden Antwort.

Man kann eine Theorie der nichtstationären Gasentladung sowohl von der ionentheoretischen als auch — mehr phänomenologisch — von der elektrodynamischen Seite her aufzustellen versuchen. Die zweite Methode hat den Vorzug, unmittelbar dem Experiment zugänglich zu sein. Wenn sie auch einer weiteren ionentheoretischen Deutung bedarf, so bildet sie doch deren Grundlage. Will man eigens zu diesem Zwecke erdachte Hypothesen vermeiden, so läuft diese Methode darauf hinaus, für eine Gasentladungsstrecke charakteristische Größen zu bestimmen, die es gestatten, die Phänomene mit den gewöhnlichen Gleichungen der Elektrodynamik zu beschreiben. Vorbildlich für diesen Weg ist die oft zitierte Stabilitätstheorie von W. Kaufmann²⁾, in der auch erstmalig der Begriff der „Charakteristik“ aufgestellt worden ist. Die hier zu entwickelnde Theorie wird sich ebenfalls nur mit der elektrodynamischen Seite und zwar der diskontinuierlichen Glimmentladung beschäftigen, wobei die Zündung einer stationären Glimmentladung sich von selbst als Grenzfall ergibt. Alle ionentheoretischen Überlegungen sollen möglichst vermieden werden.

Ältere Theorien

Wegen der älteren Literatur über diskontinuierliche Entladungen sei auf den zusammenfassenden Bericht von G. Valle⁴⁾ aus dem Jahre 1926 verwiesen, worin eine große Zahl älterer Arbeiten berücksichtigt ist. Dieser Bericht gibt einen sehr guten Überblick über die Mannigfaltigkeit der Phänomene, die hier eine Rolle spielen. Er zeigt aber auch deutlich die großen Schwierigkeiten, die infolge des Zusammenwirkens zahlreicher,

experimentell nicht trennbarer Einzelvorgänge einer Theorie entgegenstehen. Immerhin bilden Valles Untersuchungen über die J - V -Ebene als Zustandsebene die Grundlage für eine solche. [Vgl. a. R. Seeliger⁸⁾.] Zur Frage, wie es überhaupt zu diskontinuierlichen Entladungen kommt, stellt Valles „kritische Kurve“ einen ersten Deutungsversuch dar. Ihr Sinn ist kurz folgender: Denkt man alle möglichen Entladungszustände durch ihre Werte von J (Entladungsstromstärke) und V (Elektrodenspannung) annähernd charakterisiert, so trennt die kritische Kurve im J - V -Diagramm („Valle-Diagramm“) den Bereich der Glimmentladung von demjenigen der dunklen Entladung. Eine Glimmentladung verlöscht, wenn ihr Zustandspunkt die kritische Kurve überschreitet. Man erkennt die Beziehung, die damit zu den von W. Rogowski^{6, 1)} später definierten Kurven gleichen Ionisierungsanstiegs besteht. [Vgl. auch G. Valle⁷⁾.] Warum aber der Zustandspunkt einmal die kritische Kurve überschreitet und ein andermal sich stabilisiert, bleibt unverständlich.

In neuerer Zeit ist die Diskussion über diskontinuierliche Entladungen durch verschiedene Arbeiten über den — von H. Geiger und E. Rutherford⁹⁾ entdeckten und durch die „Zähler“ von H. Geiger⁹⁾ sowie H. Geiger und W. Müller¹⁰⁾ bekannt gewordenen — Zähleffekt wieder in Fluß gekommen. Die in Zählern auftretenden Partialentladungen stellen ja zweifellos eine diskontinuierliche Entladung dar. Ob eine besondere Form derselben, mag fürs erste dahingestellt bleiben. Man wird deshalb versuchsweise die verschiedenen zur Erklärung der Partialentladungen in Zählern aufgestellten Theorien auch zum Verständnis diskontinuierlicher Entladungen überhaupt heranziehen, gleichgültig, ob die Urheber dieser Theorien die Entladungen im Zähler für etwas Besonderes halten oder nicht.

Der Zündvorgang selbst kann, wie erwähnt, als genügend gedeutet angesehen werden. Über den Grund des Verlöschens der Partialentladungen gehen die Ansichten jedoch stark auseinander. Die meisten Autoren, wie W. Kutzner¹¹⁾, H. Geiger¹²⁾, J. A. v. d. Akker¹³⁾, vermuten einen Aufbau von Oberflächenladungen (Doppelschichten) auf einer der Elektroden, wodurch das Feld geschwächt und das Verlöschten herbeigeführt werden soll. Andere Autoren, wie H. Kniepkamp¹⁴⁾, C. Bosch und H. Klumb¹⁵⁾ und W. Schulze¹⁶⁾, fanden übereinstimmend, daß bei sehr reinen Elektroden und in reinen Edelgasen das Auftreten diskontinuierlicher Entladungen durch Hinzufügung unedler Gase stark begünstigt wird. Man könnte vermuten, daß auch in diesen Fällen Ionenschichten auf den Elektroden eine Rolle spielen. Die Annahme, daß Oberflächen-

vorgänge an den Elektroden (vermutlich nur an der Kathode) beim Zustandekommen von Intermissionen wesentlich mitwirken, ist demnach nicht von der Hand zu weisen. Trotzdem kann auch diese Hypothese wohl kaum die einfache Tatsache verständlich machen, warum bei ein und derselben Entladungsröhre infolge einer, oft nur geringen, Änderung der Schaltung (V_0 , R , C) die Entladung einmal stationär, ein andermal diskontinuierlich wird.

Auf den nahen Zusammenhang, der zwischen Zähleffekt und diskontinuierlicher Glimmentladung besteht, haben wohl erstmalig E. V. Appleton, K. G. Emeléus und M. A. F. Barnett¹⁷⁾ hingewiesen. Nach diesen Autoren kommt eine Zündung dadurch zustande, daß der von einem äußeren oder inneren Ionisator erzeugte Ionenstrom einen kritischen Wert, den „Schwellenstrom“, überschreitet. Da die Autoren nur einen ansteigenden Teil der statischen Charakteristik der Glimmentladung kannten [vgl. auch G. Valle⁴⁾] ergab sich die Annahme, daß die gezündete Entladung dann wieder erlischt, wenn der Stabilisierungswiderstand so groß gewählt wird, daß die Widerstandsgerade keinen Schnittpunkt mehr mit der statischen Charakteristik hat. K. G. Emeléus¹⁸⁾ nimmt eine Erhöhung des Gasdrucks und einen elektrischen Wind an der Kathode als Ursachen des Löschvorganges an. J. Taylor¹⁹⁾ hat nachgewiesen, daß die „Schwellenstromcharakteristik“ nichts anderes ist als der fallende Teil der statischen Charakteristik (bei Taylor „Corona-Charakteristik“). Inbezug auf den Löschvorgang kommt J. Taylor²⁰⁾ zu der Ansicht, daß eine rein elektrodynamische Erklärung nur dann möglich sei, wenn der Entladungszustand die statische Charakteristik bereits in ihrem fallenden Teil erreicht. Entwickelt sich dagegen die Entladung bis zu einem Punkt auf dem steigenden Teil, so sei ihr Verlöschen dann nicht verständlich, wenn die zugehörige Elektrodenspannung größer ist als die stationäre Brennspannung. Jedenfalls genüge die Tatsache, daß die maximal erreichte Stromstärke größer ist als die Stromstärke im stationären Fall, nicht zur Erklärung des Löschvorganges. [Man kann hier noch hinzufügen, daß die Arbeiten G. Valles²¹⁾ über „indirekte“ Zündung gezeigt haben, daß in dem beschriebenen Fall auch Stabilisierungen möglich sind.] Taylor hält deshalb die Mitwirkung von Polarisierungseffekten an der Kathode für erforderlich.

In der Tat erscheint eine elektrodynamische Theorie der diskontinuierlichen Glimmentladung unmöglich, solange man nichts von der Elektrodynamik der Momentanzustände einer

Entladung weiß. Diese Lücke schrittweise auszufüllen, ist das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Der Vollständigkeit halber sei noch eine Hypothese erwähnt, die den Löschvorgang auf eine Raumladungswirkung zurückführt. J. Taylor²⁰⁾ hat bemerkt, daß der Aufbau der positiven Raumladung so aufgefaßt werden kann, als ob die Anode zur Kathode herübherrückt, wodurch eine Vergrößerung der Röhrenkapazität und infolgedessen ein Spannungsabfall an den Elektroden eintritt. W. Schulze¹⁰⁾ glaubt nun, daß dieser Effekt für das Verlöschen der Partialentladungen verantwortlich sei. Dieser Hypothese kann nicht unwidersprochen bleiben. Zunächst ist einzuwenden, daß durch die Influenzwirkung der Raumladung zwar eine Verringerung der Elektrodenspannung stattfinden wird, daß aber gleichzeitig die Feldstärke vor der Kathode — auf die es ja vor allem zur Aufrechterhaltung der Entladung ankommt — konstant bleibt. Außerdem dürfte der angenommene Effekt nur dann eintreten, wenn keine Kapazität zur Entladungsstrecke parallel liegt. Hinzuschaltung einer großen Kapazität würde den gedachten Spannungsabfall und damit auch den Löschvorgang verhindern. Schulze selbst findet aber die schon oft beobachtete Erscheinung, daß Intermissionen oft erst nach Hinzuschaltung großer Kapazitäten auftreten.

Theorie

Seitdem es gelungen ist, dynamische Stromspannungscharakteristiken zu oszillographieren, weiß man, daß auch Entladungszustände außerhalb der statischen Charakteristik möglich sind. Nur sind solche Zustände eben nicht stationär erhältlich. Dies führt zu der Auffassung, daß die statische Charakteristik, als Kurve aller möglichen stationär erhältlichen Zustände, nur eine ausgezeichnete Kurve in der J - V -Ebene, als Ebene *aller* möglichen Zustände, ist.

Hier taucht zunächst die grundlegend wichtige Frage auf, ob ein Entladungszustand durch ein Wertepaar (J, V) *eindeutig* beschrieben ist. Dies kann offenbar nur dann der Fall sein, wenn alle Entladungszustände, die dem Punkt (J, V) möglicherweise entsprechen, auch die gleiche Raumladungsverteilung aufweisen. Zwei Entladungszustände — etwa im Schnittpunkt zweier dynamischer Charakteristiken — können offenbar nur dann als identisch angesehen werden, wenn für sie in jedem Punkte der Gasstrecke Stromdichte und Feldstärke die bzw. gleichen Werte haben. Und dies kann eben nur dann der Fall sein, wenn einem Punkt der J - V -Ebene eine be-

stimmte Raumladungsverteilung eindeutig zugeordnet ist, was man nicht ohne weiteres voraussetzen darf. Daß die J - V -Ebene in Wahrheit keine ganz eindeutige Zustandsebene ist, geht auch aus der unter dem Namen „langsame Hysteresis“ bekannten Erscheinung hervor, die auf Nachwirkungs- (Temperatur-, Polarisations-) Effekten beruht [R. Seeliger²³]. Diese Erscheinung ist bisher zwar nur an stationären Entladungen beobachtet worden. Man muß aber vermuten, daß unter ihrem Einfluß die gesamte Zustandsebene Verzerrungen erleidet. Es ist denkbar, daß eine ähnliche — nur in sehr viel kürzeren Zeiten abklingende — Nachwirkung auch als Folge einer Trägheit der Raumladungen besteht. Solange man in diesen Effekten nicht die Hauptursache für das Zustandekommen von Intermittenzen sucht, bleibt nichts anderes übrig, als von alldem fürs erste abzusehen. Wir nehmen also an, die J - V -Ebene sei eine eindeutige Zustandsebene der Glimmentladung, und kommen auf diesen Punkt später nochmals zurück.

Von einer Beschreibung dynamischer Zustände wird man nicht nur die Angabe der Momentanwerte von Strom und Spannung, sondern auch die Angabe ihrer zeitlichen Änderung verlangen. Diese ist, wie die Erfahrung zeigt, sowohl von den Eigenschaften der Gasstrecke, als auch von der Schaltung abhängig. Bezeichnet man die Konstanten der Schaltung als „äußere“ Parameter (p_a), die Konstanten der Gasstrecke als „innere“ Parameter (p_i) des Systems, so kann man symbolisch schreiben:

$$(1) \quad d(J, V)/dt = F(J, V, p_a, p_i).$$

Für die in Fig. 1 gegebene Schaltung gelten die folgenden Gleichungen unabhängig davon, wie auch immer der Vorgang der Entladung in der Gasstrecke sein mag:

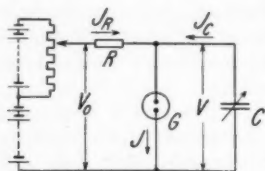


Fig. 1. „Blinkschaltung“

$$(2) \quad \begin{cases} J = J_R + J_C \\ V_0 - V = J_R R \\ C \frac{dV}{dt} = -J_C. \end{cases}$$

Hieraus folgt die Differentialgleichung dieser Schaltung:

$$(3) \quad \frac{dV}{dt} = \frac{1}{C} \left[\frac{V_0 - V}{R} - J \right] = \Phi(J, V, p_a).$$

Die zeitliche Änderung der Elektrodenspannung ist also in jedem Punkt der Zustandsebene mit den Momentanwerten J

und V nur durch die äußeren Parameter V_0 , C und R bestimmt. Man gewinnt ein anschauliches Bild von der Verteilung der dV/dt -Werte, wenn man die sogen. Widerstandsgerade

$$(4) \quad V = V_0 - JR$$

in die J - V -Ebene einzeichnet. Zuzufolge (3) und (4) bestehen die Beziehungen:

$$(5) \quad \begin{cases} dV/dt > 0, & \text{wenn } V < V_0 - JR, \\ dV/dt = 0, & \text{wenn } V = V_0 - JR, \\ dV/dt < 0, & \text{wenn } V > V_0 - JR. \end{cases}$$

Die Widerstandsgerade teilt also die Zustandsebene in ein Gebiet steigender und ein Gebiet fallender Elektroden-spannung. Alle dynamischen Charakteristiken haben in ihren Schnittpunkten mit der Widerstandsgeraden ein Spannungs-maximum oder -minimum. (Dies gilt jedoch nur für die betrachtete Schaltung Fig. 1. Für andere Schaltungen lassen sich aber entsprechende Beziehungen aufstellen.)

Es soll jetzt versucht werden, weitere Eigenschaften der Zustandsebene aus der Kaufmannschen Stabilitätstheorie zu gewinnen.

W. Kaufmann²⁾ hat für eine stationäre Gasentladung eine Gleichgewichts- und zwei Stabilitätsbedingungen aufgestellt. Gleichgewicht liegt vor, wenn

$$(6) \quad V_0 - JR = \bar{V} = f(J)$$

ist, worin $\bar{V} = f(J)$ die empirisch ermittelte statische Charakteristik der Entladungsstrecke ist. Die Entladung ist in dem aus Gl. (6) ermittelten J - V -Wert stabil, wenn

$$(7) \quad \frac{d\bar{V}}{dJ} + R > 0$$

und gleichzeitig

$$(8) \quad \frac{d\bar{V}}{dJ} + \frac{L}{CR} > 0$$

ist. Wenn eine der Bedingungen (7) und (8) nicht erfüllt ist, so ist der Gleichgewichtspunkt labil.

In (8) bedeutet L die „scheinbare Selbstinduktion“ der Gasstrecke, eine Größe, die, wie Kaufmann selbst betont, in die Rechnung zwar wie eine elektrodynamische Selbstinduktion eingeht, sonst aber nichts mit einer solchen zu tun hat.

Formel (6) ist ohne weiteres verständlich. Die Herleitung der Formeln (7) und (8) beruht auf der Anwendung des Prinzips der virtuellen Verrückung auf den aus (6) ermittelten Gleichgewichtspunkt. Auf die hierbei gemachten Annahmen und Voraussetzungen soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden*). Hier soll nur folgendes festgestellt werden: Die Gasentladung verhält sich nach dieser Theorie so, als ob ein der statischen Charakteristik entsprechend veränderlicher Widerstand und eine Selbstinduktion im Entladungskreis liegen. Die aus dieser Annahme gefolgerten Stabilitätsbedingungen (7) und (8) sind vom Experiment im wesentlichen sehr gut bestätigt worden. Es muß aber beachtet werden, daß diese Theorie nur über das Verhalten von Gleichgewichtszuständen etwas aussagt. Sie widerspricht daher auch in keiner Weise der Tatsache, daß eine Entladung sehr wohl diskontinuierlich sein kann, trotzdem alle Parameter so gewählt sind, daß eine stationäre Entladung möglich wäre. Sie kann unmittelbar nichts über diskontinuierliche Entladungen aussagen. Es liegt aber nahe, zu versuchen, ihre Grundannahme auf weitere Bereiche der Zustandsebene auszuweiten.

Mit den hier benutzten Symbolen lautet Kaufmanns Grundannahme**):

$$(9) \quad V - \bar{V} - L \frac{dJ}{dt} = 0,$$

wobei \bar{V} das zu dem momentanen J gehörige ist. Da Versuche ergeben haben, daß L an verschiedenen Stellen der Charakteristik verschiedene Werte annimmt, kann man Gl. (9) allgemein auch so schreiben:

$$(10) \quad \begin{cases} \frac{dJ}{dt} > 0, & \text{wenn } V - \bar{V} > 0, \\ \frac{dJ}{dt} = 0, & \text{wenn } V - \bar{V} = 0, \\ \frac{dJ}{dt} < 0, & \text{wenn } V - \bar{V} < 0, \end{cases}$$

was ja tatsächlich mit (9) mathematisch identisch ist, wenn man die Bedingung $L = \text{const}$ fallen läßt und lediglich $L > 0$

*) Hierüber, sowie über einige gegen die Kaufmannsche Stabilitätstheorie erhobene Einwendungen und die aus diesem Grunde aufgestellten neuen Stabilitätstheorien, wird in einem späteren, in Vorbereitung befindlichen, Teil dieser Arbeit berichtet werden.

**) Ein feinerer begrifflicher Unterschied zwischen Gl. (9) und Kaufmanns Ansatz ist für diese Betrachtung ohne Interesse. Vgl. obige Anm.

fordert. Die Formulierung (10) hat derjenigen von (9) gegenüber den Vorzug, daß sie unseren physikalischen Vorstellungen vom Entladungsmechanismus besser gerecht wird. Ionentheoretisch erscheint sie fast trivial. Hat die Elektrodenspannung den Gleichgewichtswert, so bleibt die Stromstärke konstant. Ist die Spannung größer, als es dem Gleichgewicht entspricht, so nimmt die Ionenerzeugung und damit auch die Stromstärke zu. Im entgegengesetzten Fall nimmt sie ab. Diese für die Stabilitätstheorie so bewährte Annahme ist jedoch hypothetisch, wenn man sie auf dynamische Zustände ausdehnt. Denn es ist an sich nicht notwendig, daß ein Punkt der statischen Charakteristik auch dann einen ausgezeichneten Zustand ($\frac{dJ}{dt} = 0$) repräsentiert, wenn er kein Gleichgewichtspunkt ist. Immerhin ist es die einfachste Annahme, die man machen kann. Gelten die Ungleichungen (10) aber erst einmal für das unmittelbare Nachbargebiet der statischen Charakteristik, so müssen sie ihre Gültigkeit auch weiter außerhalb bewahren, solange keine Veranlassung besteht, Unstetigkeiten im Innern der Zustandsebene anzunehmen.

Die Ungleichungen (10) sind in etwas anderer Formulierung bereits von F. M. Penning²³⁾ aufgestellt worden, allerdings wohl nur für Gleichgewichtszustände. Eine von Penning benutzte graphische Methode zeigt anschaulich, daß die Beziehungen (10) in der Frage der Stabilität zu den gleichen Ergebnissen führen wie die Kaufmannsche Ungleichung (7). In dem ungewöhnlichen Fall, daß die Zustandsebene eine zweite statische Charakteristik ($\frac{dJ}{dt} = 0$) enthält, findet Penning, daß die Ungleichheitszeichen in (10) sich für diese Charakteristik vertauschen. Dies bildet eine schöne Bestätigung für die Annahme der stetigen Änderung von dJ/dt mit dem Zustandspunkt.

Für den fallenden Teil der statischen Charakteristik ist der Inhalt der Ungleichungen (10) auch schon durch die Schwellenstromhypothese vorweggenommen, die in der älteren Literatur eine Rolle spielt. Sie besagt, daß es eine Stromschwelle gibt, derart, daß bei ihrer Überschreitung in der Richtung nach größeren Stromwerten die Entladung selbständig wächst, in der Richtung nach kleineren Stromwerten dagegen unselbständig wird und erlischt, wenn sie nicht durch Ionisationsmittel aufrechterhalten wird. Auf der Stromschwelle kann sich die Entladung gerade selbständig erhalten. Diese Aussage enthält vom Standpunkt der Kaufmannschen Stabilitäts-

theorie aus nichts Neues, solange man sich auf Gleichgewichtszustände (genügend langsame Überschreitung der Stromschwelle) beschränkt. Die Stromschwelle ist dann nichts anderes als die fallende statische Charakteristik, wie J. Taylor¹⁹⁾ auch nachgewiesen hat. Soll die Aussage jedoch auch für rasche Zustandsänderungen gelten, so ist die Identität von Stromschwelle und statischer Charakteristik nach dem früher Gesagten eine hypothetische Annahme.

Ähnlich wie die Widerstandsgerade die J - V -Ebene in ein Gebiet steigender und ein solches fallender Spannung teilt, teilt die statische Charakteristik gemäß der Annahme (10) die J - V -Ebene in ein Gebiet zunehmender und ein solches

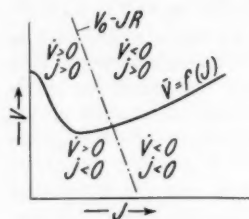


Fig. 2. Zustandskurve

abnehmender Stromstärke. Die so entstehenden vier Teilgebiete sind in Fig. 2 dargestellt, wobei die zeitlichen Differentialquotienten durch Punkte über den Variablen gekennzeichnet sind. Ist die Annahme (10) richtig, so müssen alle dynamischen Charakteristiken in ihrem Schnittpunkt mit der statischen Charakteristik ein Strommaximum oder -minimum haben. Genauere Voraussetzungen über den Verlauf der dynamischen Charakteristiken sind natürlich erst dann möglich, wenn ähnlich wie für dV/dt in Gl. (3) auch für dJ/dt eine funktionale Abhängigkeit vom Zustandspunkt und den Parametern angegeben werden kann. Es ist jedoch möglich, mit Hilfe der Ungleichungen (5) und (10) den Vorgang der diskontinuierlichen Entladung und seine Abhängigkeit von den äußeren Parametern wenigstens qualitativ zu verstehen. Zu diesem Zweck seien zwei Grenzfälle betrachtet.

1. $|dV/dt| \gg 0$

Da für Zustandspunkte auf der Widerstandsgeraden dV/dt stets verschwindet, so kann nur gefordert werden, daß für Punkte außerhalb der Widerstandsgeraden dV/dt relativ sehr große Werte annimmt. Wie aus Gl. (3) hervorgeht, wird dieser Fall durch kleine Werte für C und R und ein großes V_0 realisiert. R soll hier jedoch immer noch so groß sein, daß die Stabilitätsbedingung (7) im Gleichgewichtspunkt erfüllt ist. Wendet man jetzt die Beziehungen (5) und (10) an, so findet man einen Verlauf der Zustandskurve, wie in Fig. 3 skizziert. Solange J klein ist, steigt die Zustandskurve steil an, durch-

läuft im Schnittpunkt mit der Widerstandsgeraden ihr Spannungsmaximum und fällt dann wieder. Hierbei muß sie sich der Widerstandsgeraden um so mehr anschmiegen, je mehr sich der Zustandspunkt der statischen Charakteristik nähert, weil dann dJ/dt gegen Null geht. Die Zustandskurve endet mithin im Gleichgewichtspunkt (J_g, V_g) , wo Stabilisierung erfolgt. Unter den beschriebenen Verhältnissen handelt es sich also um die Zündung einer stationären Entladung.

Im Grenzfalle einer verschwindend kleinen Kapazität, oder bei verschwindend kleinem Widerstand, würde die Zustandskurve überhaupt mit dem Winkelzug $V_z V_0 V_g$ zusammenfallen.

Sind diese Parameter jedoch etwas größer, so wird auch dann noch eine Stabilisierung möglich sein, wenn die Zustandskurve auf die statische Charakteristik in einem Punkt außerhalb (J_g, V_g) trifft, etwa im Punkt (J^*, V^*) in Fig. 3. Die weiter fallende Zustandskurve würde nämlich sogleich wieder auf die Widerstandsgerade treffen, hier ein Spannungsminimum haben und wieder ansteigen. Diesmal würde der Zustandspunkt von vornherein nahe der Widerstandsgeraden bleiben, weil er sich von vornherein im Gebiet kleiner dJ/dt -Werte befindet.

So würde der Zustandspunkt sich von unten her dem Gleichgewichtspunkt nähern. Es würde sich um die Zündung einer stationären Entladung nach Durchlaufen eines Strommaximums und eines Spannungsminimums handeln. Schließlich ist es auch denkbar, daß das beschriebene Spiel sich mehrfach wiederholt. Der Zustandspunkt könnte sich spiralartig immer mehr dem Gleichgewichtspunkt nähern. Es würde sich um Schwingungen mit rasch abnehmender Amplitude handeln*).

Diese Feststellungen sind nötig im Hinblick auf manche älteren Erklärungsversuche der diskontinuierlichen Entladung. Weder ein während der Zündung erreichter Überstrom, noch eine Unterschreitung der stationären Brennspannung brauchen zu einem Verlöschen der Entladung zu führen. Immer aber sind nach der hier vertretenen Auffassung große dV/dt -Werte erforderlich, um das Wiederverlöschen der Entladung zu ver-

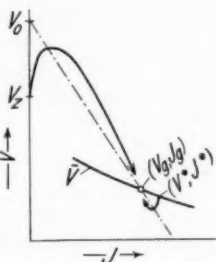


Fig. 3. Zustandskurve einer Zündung ($\frac{dV}{dt} \gg 0$)

*) Eine genauere Analyse der Vorgänge in der Umgebung des Gleichgewichtspunktes wird später gegeben werden.

hindern. Trägt man nämlich dafür Sorge, daß dV/dt im fraglichen Bereich der J - V -Ebene relativ klein bleibt, so erhält man ein anderes Bild der Entladung.

$$2. \quad \left| \frac{dV}{dt} \right| \approx 0$$

Die Entladung verläuft anders, wenn entsprechend Gl. (3) durch großes C , großes R und ein V_0 , das nur wenig über V_s liegt, für einen kleinen Betrag von dV/dt gesorgt wird. Wie in Fig. 4 gezeichnet, wird hier der Verlauf der Zustandskurve wesentlich durch die Größe der dJ/dt -Werte bestimmt. Die Widerstandsgerade verläuft entsprechend ihrer Definitionsgleichung (4) innerhalb des hier interessierenden Gebietes nahe der V -Achse. Ein Spannungsmaximum kann sich infolgedessen kaum ausprägen, die Zustandskurve beginnt mit nahezu horizontaler Tangente. Der Voraussetzung wegen fällt auch weiterhin V nur sehr langsam, weshalb das Strommaximum einen sehr großen

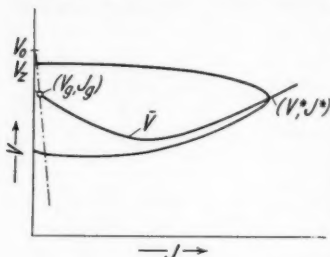


Fig. 4. Zustandskurve einer Partialentladung ($\frac{dV}{dt} \approx 0$)

Wert erreicht, falls es nicht, wie gezeichnet, in einem wieder ansteigenden Teil der statischen Charakteristik schon früher zu einem Schnittpunkt kommt. Unterhalb der statischen Charakteristik nimmt die Stromstärke wieder ab. Die Zustandskurve kann aber die statische Charakteristik nicht nochmals schneiden, weil sie sich im Gebiet abnehmender Spannung befindet und dJ/dt bei Annäherung an die statische Charakteristik gegen Null geht. Sie schmiegt sich deshalb eng an die statische Charakteristik an, solange diese fällt. Erst von deren Minimum ab bewegt sich der Zustandspunkt, wieder mit fast horizontaler Tangente, der V -Achse zu. Da das Spannungsminimum wieder nur wenig ausgeprägt sein kann, erfolgt der Übergang in die V -Achse bei einer „Löschspannung“, die weit unterhalb der Zündspannung liegt. Die Entladung erlischt, worauf das Spiel von vorne beginnt. Es handelt sich um eine diskontinuierliche Entladung.

Man sieht, daß der aus der Theorie folgende Einfluß der Parameter C , R und V_0 mit der Erfahrung übereinstimmt. Auch der von G. Valle²¹⁾ gefundene Einfluß der Kapazität

auf den Wert des Strommaximums findet seine natürliche Erklärung, indem bei wachsendem C der Wert von J_{\max} einem Grenzwert — nämlich dem Schnittpunkt der Geraden $V = V_z$ mit der statischen Charakteristik — zustreben wird; allerdings nur, solange solch ein Schnittpunkt existiert. Nur, wenn durch Einschaltung eines Widerstandes R in den Entladungskreis (wie dies bei oszillographischen Aufnahmen üblich ist), also durch äußere Mittel, ein zusätzlicher Spannungsabfall von solcher Größe erzeugt wird, daß die Gerade $V = \bar{V}_z - JR$ die statische Charakteristik schneidet, muß unter allen Umständen J_{\max} einen Grenzwert haben, nämlich eben diesen Schnittpunkt.

Es versteht sich, daß durch eine Variation der Parameter, einschließlich der inneren, alle Übergänge zwischen den hier behandelten extremen Fällen möglich sind. Es ist nicht zu zweifeln, daß alle Arten von dynamischen Charakteristiken von Glimmentladungen, wie sie gelegentlich beobachtet und als Zündungen, Intermittenzen und Schwingungen „erster“ und „zweiter Art“ beschrieben worden sind, auf diesem Wege qualitativ verstanden werden können. Immer ist dV/dt als Funktion des Zustandspunktes und der äußeren Parameter berechenbar. Die Kenntnis der Verteilung der dJ/dt -Werte über die Zustandsebene ist dagegen unbekannt und muß erst noch experimentell erschlossen werden. Vor der Hand ist diese Verteilung jedenfalls nicht zu übersehen. Es wird daher zweckmäßig sein, zunächst einmal die einfache Annahme (10) am Experiment zu prüfen, bevor eine Weiterführung der Theorie versucht wird.

Entladungsröhren

Die bei den Versuchen benutzten Entladungsröhren wurden eigens für diesen Zweck gebaut. Ihre Daten sind aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen. Es mag nur noch hinzugefügt werden, daß auf größte Reinheit durch Entgasen der Glasröhren und der Elektroden besonderer Wert gelegt wurde. Die zur Füllung benutzten Gase wurden durch Leitung über Phosphorpentoxyd und flüssige Luft getrocknet und gereinigt. Alle Röhren wurden nach der Füllung abgeschmolzen.

Oszillogramme

Beim Oszillographieren von dynamischen Charakteristiken einer intermittierenden Glimmentladung gelingt es im allgemeinen, scharfe Kurven zu erhalten, wenn man die einzelnen Perioden sich überlagern läßt. Nur bei sehr kleinen Frequenzen

Verzeichnis der Entladungsröhren

Röhre	Gas	Elektroden-		Gefäß
		material	form	
„A“	Gemisch 24% He 76% He Druck: 12–13 mm	Cu	Zylinder etwa 10 mm ϕ 18 mm lang und koaxialer Draht 0,3–0,5 mm ϕ Drähte*) wie oben symmetrische parall. Drähte 0,3 mm ϕ etwa 10 mm Abstand	Quarzrohr etwa 20 mm ϕ m. Kittstellen Glasrohr (z. T. X6-Glas) etwa 20 mm ϕ 40–80 mm lang Pt-Durchführungen
„B“		Pt		
„C“		Pt		
„D“		Pt		
„E“	He Druck: 12–13 mm	Pt		
„F“		Fe		
„G“		Pt		
„H“		Pt		
„I“		Pt		
„K“		Pt		

*) Zwei symmetr. parall. Eisendrähte, 0,3 mm Durchmesser, etwa 10 mm Abstand, davon der eine in H_2 reduziert, der andere in Luft oxydiert.

sind die Kurven gewöhnlich verwaschen, weil infolge des Zündverzuges die Partialentladungen ungleichförmig verlaufen. Von einer gewissen Frequenz ab, die erfahrungsgemäß für verschiedene Entladungsstrecken verschieden hoch liegt, werden die Entladungen nahezu oder völlig periodisch, weil der Zündverzug infolge der Restionisation verschwindet. Bei festen Parametern ist dann der Ablauf der Partialentladungen durch zwei der Variablen J , V und t beschreibbar. Es ist an sich gleichgültig, welche der Variablen man oszillographiert. Nimmt man z. B. V - t -Diagramme auf, so kann man mit Hilfe der Gl. (3) das zugehörige J - V -Diagramm berechnen usw.

Derartige Oszillogramme sind in der Literatur nur sehr spärlich vorhanden. V - t -Diagramme, bei denen die zeitliche Auflösung so gering ist, daß nur die Aufladung des Kondensators erkennbar, die Entladung selbst dagegen nicht aufgelöst ist, haben nurmehr historisches Interesse insofern, als man aus ihnen eine obere Grenze für die Dauer einer Partialentladung ablesen kann. Unmittelbar aufgenommene V - t -Diagramme mit genügender zeitlicher Auflösung konnten in der Literatur nicht gefunden werden. J - V -Oszillogramme sind dagegen in einigen Arbeiten von G. Valle^{24, 7)} und W. A. Leyshon²⁵⁾ nach Beobachtungen gezeichnet. Die hierbei angewandte Methode ist im wesentlichen immer die gleiche, weiter unten dargestellte. Vergleicht man diese Diagramme mit der in Fig. 4 auf Grund der vorstehenden Theorie vorausgesagten Kurve, so wird man zugeben, daß die allgemeine Form der

dynamischen Charakteristiken im wesentlichen recht gut der Voraussage entspricht. Da die Zahl solcher Diagramme in der Literatur jedoch, wie gesagt, sehr gering ist, und meist auch die statische Charakteristik nicht mitgezeichnet ist, wurde eine größere Zahl neuer Aufnahmen nach zwei verschiedenen Methoden gemacht.

1. V - t -Diagramme

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 5 zu ersehen. Die eine Elektrode der Entladungsröhre G war unmittelbar mit einer Ablenkplatte der Braunschen Röhre B verbunden, die andere Elektrode über eine Vorspannung. Hierdurch entstanden die V -Koordinaten. Senkrecht dazu wurden die t -Koordinaten durch eine auf das andere Ablenkplattenpaar arbeitende harmonische Schwingung hervorgerufen.

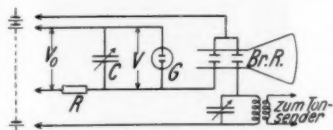


Fig. 5. Schaltung für Oszillogramme, Methode I

Es ergab sich, daß die Versuchsröhren mit drahtförmiger Kathode sich durch einen verhältnismäßig langsamen Ablauf der Partialentladungen auszeichneten. Bei ihnen ist bereits bei kleiner Frequenz der Sinusablenkung eine gute zeitliche Auflösung des Entladungsvorganges vorhanden. Die auf dem Leuchtschirm der Braunschen Röhre sich bildenden stehenden Figuren wurden mittels photographischer Kamera bei etwa $1\frac{1}{2}$ —2facher Vergrößerung auf Platten aufgenommen. In Fig. 6 ist als Beispiel ein Oszillogramm der Röhre „I“ bei einer Frequenz der Intermissionen von 175 sec^{-1} und einer Frequenz der Zeitablenkung von 350 sec^{-1} wiedergegeben. Bei diesem, ebenso wie bei allen weiteren, erfolgt die V -Ablenkung in vertikaler, die t -Ablenkung in horizontaler Richtung. Die Unschärfe des Kurvenzuges erklärt sich zum größten Teil

aus der Unschärfe des Leuchtflecks der Braunschen Röhre, die nicht vermieden werden konnte, und nur zum geringeren Teil aus der mangelhaften Gleichförmigkeit der Partialentladungen. Fig. 7 ist ein Oszillogramm der Röhre „K“ zusammen mit einkopierter Eichung. Die Eichungen wurden unmittelbar vor oder nach den Aufnahmen durch einzelne Ablenkungen des Kathodenstrahls der Braunschen Röhre bei



Fig. 6. V-t-Oszillogramm der Röhre „I“.
 $\nu = 175$ (bzw. 350) sec^{-1}



Fig. 7. V-t-Oszillogramm der Röhre „K“ mit Eichung

bekannter Ablenkspannung genau so photographiert wie die Oszillogramme selbst und danach gezeichnet. Eine Eichung der wirksamen Gesamtkapazität (Drehkondensator, Elektroden, Ablenkplatten und Zuleitungen) erübrigte sich, weil sich dieser Wert aus der Aufladeperiode der Oszillogramme ergibt, indem man in Gl. (3) J gleich 0 setzt. Die auf diese Weise errechneten Kapazitäten waren im Mittel um etwa 100 cm größer als die Kapazität des Drehkondensators (gemäß dessen Eichung) bei einer Streuung von maximal 40 cm.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde dadurch geprüft, daß drei Aufnahmen ein und desselben Entladungsvorganges, jedoch mit verschiedener Phasendifferenz gegenüber der Zeitablenkung, gemacht und unabhängig voneinander ausgewertet wurden. Die auf Grund der Eichung ausgemessenen Punkte wurden auf Kartesische Koordinaten umgezeichnet, und durch Parallelverschiebung in der t -Richtung die Phasendifferenzen zum Verschwinden gebracht. In Fig. 8 sind die drei so ent-

standenen Punktserien für die Entladeperiode eingetragen. Sie liegen alle recht gut auf der gleichen Kurve und beweisen damit die Brauchbarkeit des Verfahrens, insbesondere auch eine ausreichend genaue Sinusform der t -Ablenkung.

Die ebenfalls in Fig. 8 eingezeichnete $J(t)$ -Kurve ist aus der $V(t)$ -Kurve mit Hilfe der Gl. (3) berechnet. Beide Kurven

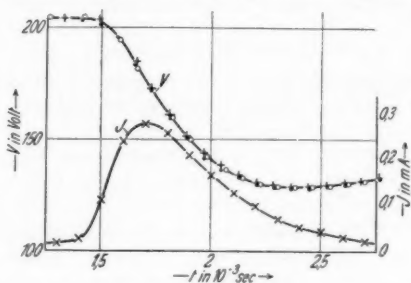


Fig. 8. $V(t)$ und $J(t)$, Röhre „I“¹⁴, $\nu = 175 \text{ sec}^{-1}$.
 $V_0 = 275 \text{ Volt}$, $R = 3 \cdot 10^6 \Omega$, $C = 1,65 \cdot 10^{-9} \text{ Farad}$

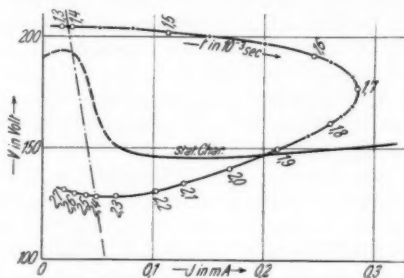


Fig. 9. J - $V(t)$ -Diagramm, Röhre „I“¹⁴ (nach Fig. 8)

sind in Fig. 9 zu einem J - V -Diagramm kombiniert. Die eliminierten t -Werte sind als Zeitmarken, ferner die statische Charakteristik und die Widerstandsgerade eingezeichnet, wodurch ein guter Überblick über den Ablauf der Partialentladungen ermöglicht wird.

Man erkennt aus Fig. 9, daß der Aufbau der Entladungen rascher erfolgt als der Abbau, und daß das Spannungsminimum der Theorie entsprechend im Schnittpunkt mit der Widerstandsgeraden liegt. Ein Spannungsmaximum ist nicht feststellbar. Das Strommaximum befindet sich jedoch etwa 25 Volt ober-

halb der statischen Charakteristik und weicht damit von der theoretischen Voraussage ab.

Weitere nach dieser Methode aufgenommene dynamische Charakteristiken ergaben nichts prinzipiell Neues. Die in diesem Zusammenhang besonders interessierende Lage des Strommaximums soll deshalb nur noch an einigen unmittelbar oszillographierten J - V -Kurven gezeigt werden.

2. J - V -Diagramme

Die Schaltung ist in Fig. 10 dargestellt. Die Elektroden-

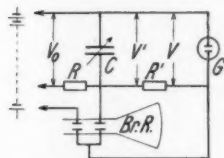


Fig. 10. Schaltung für Oszillogramme, Methode II

wieder unmittelbar auf ein Plattenpaar der Braunschen Röhre, während das andere Plattenpaar den Spannungsabfall $V' - V$ an einem in den Entladungskreis geschalteten Widerstand R' mißt. Es ist natürlich nicht korrekt, diesen Spannungsabfall einfach dem Entladungsstrom J proportional zu setzen, weil der durch den Widerstand R' fließende Strom außer J auch noch denjenigen Kapazitätsstrom enthält, der die Elektroden und ein Ablenkplattenpaar nebst Zuleitungen auf- und entlädt. Da es aber hier nur auf einen ersten Überblick zur Erläuterung der Theorie ankommt, soll der Quotient $(V' - V)/R'$ einfach gleich J gesetzt werden. Aus dem gleichen Grunde unterblieb auch eine Eichung der Kapazitäten. Die bei den Abbildungen angegebenen Werte für C sind vielmehr dieselben, die sich aus den V - t -Oszillogrammen als Eichung für den Drehkondensator einschließlich Elektroden und Zuleitungen ergaben. Aus der Änderung der Schaltung Fig. 10 gegenüber Fig. 5 läßt sich abschätzen, daß der hierdurch begangene Fehler in den Angaben für C keinesfalls größer als 100 cm sein wird. Die Aufnahmetechnik ist die gleiche wie bei den V - t -Oszillogrammen. Die Eichung der Braunschen Röhre erfolgte entsprechend.

Die Methode II hat den Vorteil, daß sie sehr bequem den ungefähren Verlauf der Zustandskurve unmittelbar ergibt. Wollte man jedoch die Vernachlässigung des Kapazitätsstromes korrigieren, wie es M. Steenbeck²⁶⁾ bei seinen Aufnahmen des Zündvorganges getan hat, so würde dies eine genaue Ausmessung der Oszillogramme und eine Auswertung erfordern, die ebenso mühevoll wäre wie diejenige der nach Methode I aufgenommen V - t -Kurven. Zur Ermittlung des zeitlichen Ablaufes von Partialentladungen dürfte die Methode I

vorzuziehen sein, um so mehr, als die Fehlerquelle des Kapazitätsstromes dort fortfällt.

Bei einem Vergleich der nach beiden Methoden erhaltenen J - V -Diagramme ist zu berücksichtigen, daß nur bei Methode I die Entladungsstrecke sich in der einfachen Blinkschaltung befindet, die der Theorie zugrunde gelegt war. Bei Methode II wird durch den Widerstand R' der Entladung ein zusätzlicher Spannungsabfall JR' aufgezwungen, so daß in jedem Punkte der Zustandsebene von vornherein zu dV/dt ein größerer negativer Betrag hinzukommt, die Zustandskurven also andere Gebiete der Zustandsebene durchlaufen als in der einfachen Blinkschaltung. Bei dieser Schaltung war nach der Theorie zu erwarten, daß die Zustandskurven während des Entladungsaufbaues sich der zur J -Achse parallelen Geraden $V = V_0$ als Grenzkurve nähern, wenn C wächst. Bei der in Methode II benutzten Schaltung wird man demnach erwarten müssen, daß die J - V -Kurven sich mit wachsendem C der Geraden $V = V_0 - JR'$ mehr und mehr nähern.

Würde man die Schaltung so abändern, daß man an Stelle der Elektrodenspannung V die Spannung V' oszillographiert, so würde man allerdings ähnliche Zustandskurven erhalten wie nach Methode I. Es wäre aber dann zu berücksichtigen, daß an die Stelle der Entladungsröhre dann das System Röhre plus Widerstand R' tritt, und daß die statische Charakteristik und die Zustandsebene dieses Systems natürlich andere sind als diejenigen der Röhre allein. Man sieht also, daß die dynamischen Charakteristiken auf jeden Fall durch die Zwischenschaltung von R' geändert werden.

Bei diesen Oszillogrammen wurde die statische Charakteristik jeweils mit aufgenommen. Bei abgeschaltetem Drehkondensator und kurzgeschlossenem Widerstand R wurde V_0 stetig variiert. In den Aufnahmen, Figg. 11—16, ist die jeweilige statische Charakteristik unschwer zu erkennen. Wie man sieht, ist sie meist in eine Hysteresisschleife auseinandergezogen. In Fig. 14 beginnt sie mit ihrem unteren Ast, rechts vom äußersten Strommaximum, sobald bei steigendem V_0 dieses gleich V_z geworden ist, im Schnittpunkt der Geraden $V_z - JV'$ mit der statischen Charakteristik. Bei weiter wachsendem V_0 wird die Charakteristik mit wachsendem J in der Figur nach rechts durchlaufen und kehrt mit abnehmendem V_0 und J im oberen Ast zurück. Dieser bricht dann in seinem Spannungsminimum ab, weil hier die negative Steigung der Charakteristik größer wird als R' , die Entladungszustände also entsprechend Gl. (7) labil werden. In Fig. 11 ist die Hysteresis

nur gering. In Fig. 13 ist sie ganz verschwunden. Der Beginn der Aufwärtsbewegung ist jedoch noch an dem Hellerwerden

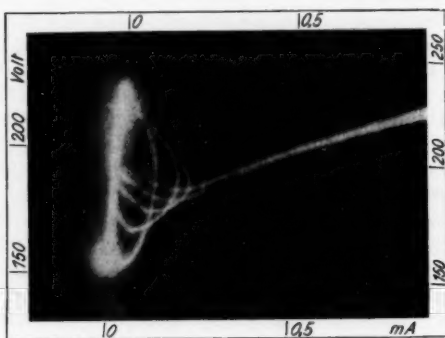


Fig. 11. Dynamische Charakteristik „K“.
 $V_0 = 234$ Volt, $R = 3,23 \cdot 10^6 \Omega$, $R' = 125\,000 \Omega$,
 $C = 0,25, 0,74, 2,00, 15,06 \cdot 10^{-9}$ Farad

der Charakteristik, rechts vom äußersten Strommaximum, zu erkennen. In Fig. 15 liegt der Beginn des unteren Astes im

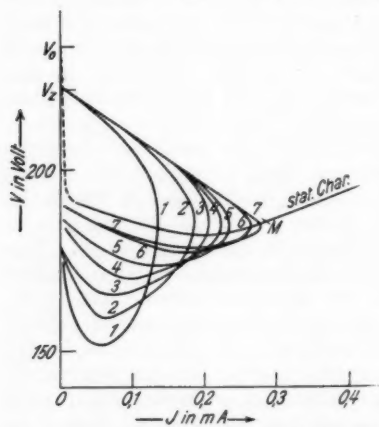


Fig. 12. Dynamische Charakteristik „K“

- $V_0 = 234$ Volt,
 $R = 3,23 \cdot 10^6 \Omega$,
 $R' = 125\,000 \Omega$,
 $C =$ (1) $0,25 \cdot 10^{-9}$ Farad
 (2) 0,51
 (3) 0,74
 (4) 1,21
 (5) 2,00
 (6) 5,06
 (7) 15,06

Bild ganz rechts. Dies rührt daher, daß bei dieser Entladungsstrecke — oxydierter Eisendraht als Kathode — ein sehr großer Zündverzögerung vorhanden ist, weshalb der Schnittpunkt mit der

Geraden $V - JR$ erst bei höherer Stromstärke liegt. Zur Beurteilung der Größe der Hysteresis sei erwähnt, daß bei allen Aufnahmen der statischen Charakteristik die Änderung von V_0

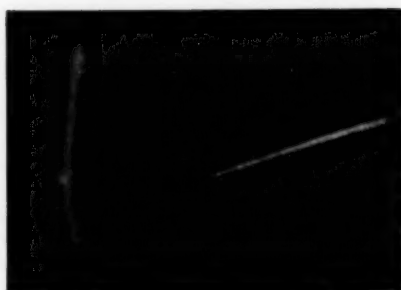


Fig. 13. Dynamische Charakteristik „I“

durch ziemlich schnelles, manuelles Hin- und Herschieben des Kontaktes eines Potentiometers bewirkt wurde.

In allen Oszillogrammen wachsen die Strommaxima mit der Kapazität und nähern sich hierbei einem Grenzwert. Fig. 11



Fig. 14. Dynamische Charakteristik „F“ (Kathode reduziert)

ist ein Oszillogramm der Röhre „K“. Dieses und einige weitere sind gemäß der Eichung in Fig. 12 auf Kartesische Koordinaten umgezeichnet. Die Gerade $V - JR'$ geht durch die Punkte V_z und M . Man sieht, wie sich die Kurven dieser Geraden als Asymptote anschmiegen, und wie sich das Strommaximum mit wachsender Kapazität dem Punkt M als Grenzwert nähert, wie

es die Theorie verlangt. Bei den Oszillogrammen der Röhre „K“ entspricht die Lage des Strommaximums recht gut den Beziehungen (10). Verbindet man die Maxima in Fig. 12 durch



Fig. 15. Dynamische Charakteristik „F“ (Kathode oxydiert)

eine gedachte Kurve, so weicht diese nur wenig von der statischen Charakteristik ab. Im Oszillogramm der Röhre „I“, Fig. 13 liegen sämtliche Maxima oberhalb der statischen Charakteristik. Interessant sind auch die Aufnahmen der Röhre „F“

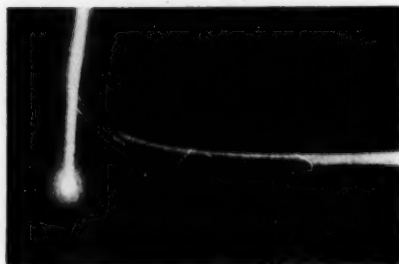


Fig. 16. Dynamische Charakteristik „G“ (Kathode: Zylinder).
 $V_0 = 254 \text{ Volt}$, $R = 3,23 \cdot 10^6 \Omega$, $R' = 125000 \Omega$,
 $C = 0,4$ und $2,8 \cdot 10^{-9}$ Farad

bei verschiedener Polarität. Bei reduzierter Kathode, Fig. 14, ist ein festes Zündpotential vorhanden, das erst bei kleiner Kapazität, also hoher Frequenz, sich infolge der Restionisation erniedrigt. Im Gegensatz hierzu ist bei oxydierter Kathode, Fig. 15, der Beginn der Zustandskurven vollständig verwaschen.

Die Zündspannung liegt zunächst höher und fällt dann mit wachsender Frequenz sehr stark ab. Bei beiden Oszillogrammen von „F“ ist die Verschiebung der Strommaxima gegenüber der statischen Charakteristik schon größer.

Starke Abweichungen von dem nach der Theorie zu erwartenden Verlauf wurden bei Röhren mit großer Kathodenoberfläche (Zylinder) beobachtet. Fig. 16, ein Oszillogramm der Röhre „G“, bietet hierfür ein Beispiel. Bei der kleineren Kapazität liegt das Strommaximum (in der Kopie nur schwer erkennbar) in der Ecke rechts unten des Bildes. Dann steigt die dynamische Charakteristik wieder an, verläuft ein kurzes Stück auf der statischen Charakteristik, macht einen kurzen Bogen nach unten und verläuft weiter etwa parallel mit dieser. Bei der größeren Kapazität ($2,8 \cdot 10^{-9}$ Farad) ist der Verlauf der Charakteristik wieder normal und bleibt es auch bei noch größeren. Die anderen Röhren mit Zylinder als Kathode verhielten sich ähnlich.

Diskussion der Ergebnisse

Die Oszillogramme können zweifellos als eine Bestätigung dafür angesehen werden, daß die hier gegebene Theorie die wirklichen Verhältnisse in erster Annäherung richtig wiedergibt. Auch die Oszillogramme von G. Valle^{4, 24, 7)} und W. A. Leyshon²⁵⁾ können diese Auffassung nur verstärken. Lediglich die systematischen Abweichungen bezüglich der Lage der Strommaxima erfordern noch eine Diskussion ihrer möglichen Ursachen.

Untersucht man den Einfluß der Fehlerquellen der Aufnahmetechnik auf die Oszillogramme, so ist zunächst klar, daß die bei Methode II unterbliebene Eichung der Kapazitäten für die Lage der Strommaxima bedeutungslos ist. Dasselbe gilt für etwaige Fehler bei der Bestimmung der übrigen Konstanten. Auch die Ungenauigkeiten der Eichung der Braunschen Röhre können die teilweise beträchtlichen Abweichungen nicht erklären. Hier ist nur noch der Einfluß der Vernachlässigung des Kapazitätsstromes zu untersuchen. Da jedoch diese Fehlerquelle bei Methode I fortfällt, und da alle nach Methode I erhaltenen J - V -Diagramme die gleichen charakteristischen Kurven zeigen wie die unmittelbar oszillographierten J - V -Diagramme der Methode II, kann auch diese Möglichkeit ausgeschlossen werden. Außerdem müßte ja auch der durch die schädliche Kapazität bewirkte Fehler um so mehr zurücktreten, je größer die zugeschaltete Kapazität (Drehkondensator) ist, während die Aufnahmen diesen Gang nicht zeigen.

Es dürfte deshalb richtiger sein, die Ursache für die genannten Abweichungen in den Vernachlässigungen der Theorie zu suchen.

Bei der Aufstellung der Ungleichungen (10) war vorausgesetzt, daß die Kurve $\frac{dJ}{dt} = 0$ eine eindeutige Kurve — nämlich die statische Charakteristik — in der eindeutigen J - V -Ebene sei. Da nicht anzunehmen ist, daß die Werte $\frac{dJ}{dt} = 0$ vor den Werten $\frac{dJ}{dt} \neq 0$ bevorzugt sind, bedeutet diese Voraussetzung eigentlich, daß dJ/dt allgemein eine eindeutige Funktion von J und V allein sei. Dem widerspricht aber bereits die bekannte Erscheinung der langsamen Hysterese, deren Vernachlässigung zu Beginn der Theorie betont wurde. Diese Erscheinung lehrt, daß die J - V -Ebene nur annähernd eine eindeutige Zustandsebene sein kann. Zur genauen Beschreibung eines Entladungszustandes wäre demnach nicht nur die Angabe der Größen J und V bei gegebenen Parametern erforderlich, sondern außerdem die Angabe der früher durchlaufenen Zustände („Vorgeschichte“ der Entladung). Bei der Kompliziertheit dieser Erscheinung wird der genaue Zusammenhang von dJ/dt mit J , V , t und den Parametern hoffnungslos unübersichtlich.

Es erscheint nun möglich, daß die in den Oszillogrammen gefundenen Abweichungen der Strommaxima allein eine Folge dieses Nachwirkungseffektes sind. Ein starkes Argument hierfür ist die Tatsache, daß bei allen Aufnahmen die Strommaxima bei großer Kapazität auf der Verlängerung des unteren Astes der statischen Charakteristiken zu liegen scheinen. Die mittlere Belastung der Entladungsstrecke bei den intermittierenden Entladungen ist nämlich nur klein und entspricht damit viel besser demjenigen Ast der statischen Charakteristik, den man erhält, wenn diese rasch von kleinen Stromstärken nach größeren hin durchfahren wird, während umgekehrt, von hohen Stromstärken kommend, die mittlere Belastung der Entladungsstrecke natürlich eine viel größere ist.

Weiterhin ist es möglich, daß außer der „langsamen“ Nachwirkung auch eine „schnelle“ infolge einer Trägheit der Raumladungen vorliegt. Welche Bedeutung den Raumladungen zukommt, kann man daran ermesen, daß im Gebiet des normalen Kathodenfalls der Abfall der statischen Charakteristik als eine Folge des Raumladungsaufbaus erscheint. Da nun infolge einer gewissen Trägheit der positiven Ionen die Raumladung selbst ein relativ träges Gebilde ist, wird man er-

warten müssen, daß bei genügend schneller Zustandsänderung der Auf- und Abbau der Raumladung hinter denjenigen Konfigurationen zurückbleibt, welche die Raumladung bei langsamerer Zustandsänderung jeweils haben würde. Insbesondere wird im Schnittpunkt der dynamischen mit der statischen Charakteristik die Raumladung noch nicht so weit ausgebildet sein, wie es diesem Punkt im stationären Fall entspricht, zumindest dann, wenn der Schnittpunkt im Gebiet des normalen Kathodenfalls liegt. Eine zu kleine Raumladung wirkt aber so, als ob die Elektrodenspannung bereits eine kleinere wäre, weil die Feldstärke vor der Kathode dann eine kleinere ist. Man muß deshalb vermuten, daß — wenigstens im Gebiet des normalen Kathodenfalls — der Löschvorgang schon vorzeitig beginnt, das Strommaximum also oberhalb der statischen Charakteristik liegt, so, als ob diese nach höheren Spannungswerten hin verschoben wäre und flacher verlief. Es ist auch denkbar, daß im Gebiet des anomalen Kathodenfalls das Entgegengesetzte eintritt, indem die Raumladungsverteilung noch den früher durchlaufenen Zuständen mit normalem Kathodenfall entspricht. Auf diese Weise könnte hier eine Verschiebung der Maxima im Diagramm nach unten eintreten, so, als ob die statische Charakteristik in diesem Gebiet tiefer läge. Man sieht, daß auch auf diese Weise eine Erklärung der Abweichungen möglich ist. Es ist lediglich eine Frage des Verhältnisses der Geschwindigkeiten von Zustandsänderung und Raumladungsänderung, ob eine solche schnelle Hysteresis bei den beobachteten intermittierenden Entladungen sich schon bemerkbar macht oder nicht.

Schließlich muß man beachten, daß auch die Raumladungsverschiebungen innerhalb der Gasstrecke beim Entladungsvorgang mitwirken, ohne daß es möglich ist, sie im Oszillogramm zu erfassen. Der durch die Entladungsstrecke fließende Strom kann als eine Superposition einer zwischen den Elektroden quellenfreien Strömung und eines den Auf- oder Abbau der Raumladungen herbeiführenden Stromes angesehen werden. Dieser „Raumladungsstrom“ gehört nicht eigentlich zum Entladungsstrom, weil er während des Raumladungsaufbaues den wichtigsten Teil der Entladungsstrecke, den Kathodenfallraum, gar nicht durchfließt. Dagegen tritt er in den Zuleitungen auf — und zwar wegen der Influenzwirkung der Raumladungen auf die Elektroden in beiden Zuleitungen symmetrisch — und wird beim Oszillographieren mitgemessen. Hierdurch können unter Umständen beträchtliche Abweichungen im Verlauf der dynamischen Charakte-

ristiken gegenüber der Theorie mit ihren vereinfachenden Annahmen eintreten, da der Wert der Raumladungen denjenigen der Elektrodenladung meist um Größenordnungen übertrifft.

Berücksichtigt man schließlich, daß außer einer longitudinalen auch eine transversale Änderung der Raumladungsverteilung während eines Entladungsstoßes eintritt, so mag es fraglich erscheinen, ob es überhaupt Sinn hat, einen innerhalb der Entladungsbahn so kompliziert ablaufenden Vorgang durch zwei Integralgrößen, Spannung und Stromstärke, zu beschreiben. Sicherlich würde man zu einer verfeinerten Theorie gelangen, wenn man ähnliche Ungleichungen wie die Beziehungen (5) und (10) auf die einzelnen Volumelemente der Entladungsbahn anwenden würde, wobei an die Stelle von Spannung und Stromstärke Feldstärke und Stromdichte zu treten hätten. Hier bieten sich jedoch große Schwierigkeiten. Man sieht jedenfalls, daß die üblichen Stromspannungs- (oder auch Zeit-) Diagramme das Phänomen der Entladung nur recht summarisch beschreiben. Man wird daher vorsichtig sein müssen, wenn man aus solchen Oszillogrammen theoretische Schlußfolgerungen ziehen will. Da jedoch die vereinfachte Theorie, wie sie durch die Ungleichungen (5) und (10) ermöglicht wird, das Grundsätzliche richtig wiedergibt, kann man hoffen, durch schrittweise Verbesserungen zu einem vollkommeneren Verständnis der Dynamik der Glimmentladung zu gelangen.

Zum Schlusse ist es von großem Interesse, zu erfahren, welche ungefähre Verteilung der dJ/dt -Werte über die J - V -Ebene sich aus den Oszillogrammen einer Röhre ergibt. Hierzu wurde die Kurvenschar der Röhre „K“, Fig. 12 benutzt, da bei dieser die Übereinstimmung mit der Theorie am besten ist, mithin am ehesten eindeutige dJ/dt -Werte als Funktion der J - V -Ebene zu erwarten sind. Aus den für die Methode II gültigen Gleichungen:

$$(11) \quad \begin{cases} C \frac{dV'}{dt} = \frac{V_0 - V'}{R} - J \\ V' = V + JR' \end{cases}$$

folgt wegen

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{dJ}{dV} \frac{dV}{dt}$$

die Beziehung

$$(12) \quad \frac{dJ}{dt} = \frac{dJ}{dV} \cdot \frac{V_0 - V - J(R + R')}{RC + RR'C \left(\frac{dJ}{dV} \right)}$$

Auf diese Weise wurden alle 7 Kurven der Fig. 12 punktwiese ausgewertet. Unter Berücksichtigung der zahlreichen Fehlerquellen — auch der erwähnte Kapazitätsstrom geht hier als Fehler ein — ergab sich eine verhältnismäßig kleine Streuung der Resultate, so daß diese als größenordnungsweise

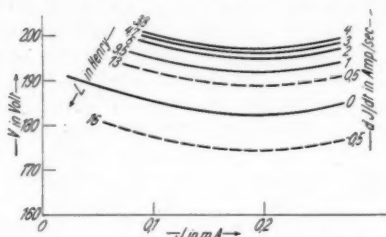


Fig. 17. dJ/dt -Verteilung („scheinbare Selbstinduktion“) der Röhre „K“ (nach Fig. 12)

richtig anzusehen sind. In Fig. 17 ist die Verteilung der errechneten Mittelwerte von dJ/dt über die J - V -Ebene dargestellt. Die Parallelität der Kurven $dJ/dt = \text{const}$ untereinander ist in der gezeichneten Genauigkeit willkürlich. An Stelle von dJ/dt kann auch mit Hilfe von Gl. (9) die scheinbare Selbstinduktion L bestimmt werden. Diese Werte sind ebenfalls in Fig. 17 angegeben.

Zähleffekt

Obgleich dies weniger zum eigentlichen Thema gehört, mag noch kurz über Versuche berichtet werden, die zum Ziele hatten, den Zusammenhang zwischen intermittierender Glimmentladung und Zähleffekt klarzustellen. Auch beim Zähleffekt handelt es sich ja um eine Entladungsform, die ähnlich verläuft und mit den gleichen Mitteln, was Entladungsstrecke und Schaltung anbetrifft, erzeugt wird, wie intermittierende Entladungen überhaupt. So konnten O. v. Baeyer und W. Kutzner²⁷⁾ den Effekt an handelsüblichen Glimmlampen demonstrieren. Auch in der Art der Ionisation besteht kein grundlegender Unterschied, da bei allen Partialentladungen letzten Endes die Zündung als unselbständig anzusehen ist, solange die Frequenz genügend klein ist, um Wiederzündungen durch Restionen der Vorentladung auszuschließen. Sobald man aber erkannt hat, daß die in den Zählrohren auftretenden Partialentladungen nichts anderes sind als diejenigen einer

intermittierenden Gasentladung, hindert uns auch nichts, deren Theorie auf den Zähleffekt anzuwenden.

Hier ist zunächst eine Unterscheidung zweckmäßig, die schon von E. V. Appleton, K. G. Emeléus und M. A. Barnett¹⁷⁾ in ihrem Wesen richtig erkannt und von H. Geiger und O. Klemperer²⁸⁾ zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung gemacht worden ist. Bleibt man mit der Batteriespannung unterhalb der statischen Zündspannung (Anfangspunkt der statischen Charakteristik), und ist die Primäri-ionisation genügend stark (etwa durch α -Teilchen), so kann man es einrichten, daß keine Zündung einer selbständigen Entladung erfolgt. Die dynamischen Charakteristiken der Partialentladungen verlaufen dann ausschließlich im Gebiet $\frac{dJ}{dt} < 0$ der Zustandsebene, und die in den Stromstößen übergehenden Ladungsmengen sind von der Stärke der Primäri-ionisation abhängig und von C und R unabhängig. Daß eine solche — relativ kleine — Entladung verlöscht, wenn die Primäri-ionisation aufhört, ist von vornherein als verständlich angesehen worden. Ist hingegen die vom primären Ionisator eingeleitete Entladung so groß, daß der Entladungszustand im J - V -Diagramm die statische Charakteristik überschreitet und dadurch in das Gebiet $\frac{dJ}{dt} > 0$ gelangt, so wird eine selbständige Entladung ausgelöst, die erfahrungsgemäß nur dann wieder verlöscht, wenn C und R groß sind. Die überführte Ladungsmenge ist in diesem Fall unabhängig von der Stärke der Primäri-ionisation, dagegen abhängig von C und R . Geiger und Klemperer unterscheiden entsprechend einen Multiplikationsbereich und einem Auslösebereich. Für den letzteren ist der Löschvorgang umstritten, wie in der Literaturübersicht dargetan. Durch die in dieser Arbeit vorgebrachte Theorie der Zustandsebene kann er nun — wenigstens in seinen Grundzügen — als hinreichend gedeutet angesehen werden. Man sieht, daß der auch beim Zähleffekt immer wieder beobachtete Einfluß der äußeren Parameter ganz derselbe ist, wie hier allgemein für intermittierende Entladungen abgeleitet wurde.

Erhöht man V_0 auf einen Wert oberhalb der statischen Zündspannung — wozu man immer gezwungen ist, wenn man ein Zählrohr als Indikator für schwache kurzwellige Strahlung benutzt — so erhält man eine intermittierende Glimmentladung, deren Frequenz sich im allgemeinen bei geeigneter Bestrahlung erhöht, falls die Ausgangsfrequenz genügend klein ist. Auch

hier handelt es sich offenbar um einen Auslöseeffekt. Sieht man von vereinzelt Ausnahmen ab, die noch besprochen werden sollen, so kann man den Zähleffekt allgemein als eine Eigenschaft intermittierender Gasentladungen bei hinreichend kleiner Frequenz bezeichnen, wobei eine Anfangsfrequenz Null zugelassen sein soll.

Die Frequenzerhöhung infolge Bestrahlung ist schon wiederholt als Folge einer Verringerung des Zündverzuges gedeutet worden. Die sich über den hohen Widerstand aufladende Kapazität entlädt sich im allgemeinen nicht schon bei Erreichung der statischen Zündspannung, sondern erst bei einem höheren, statistisch schwankenden Spannungswert. Wird nun dieser Zündverzug durch ionisierende Strahlung herabgesetzt, so wird die Aufladepériode und damit auch die Frequenz der Intermittenzen herabgesetzt. Als Argument für die Richtigkeit dieser Anschauung kann folgender Versuch dienen.

Die Quarzröhre „B“ erwies sich als empfindliches Zählrohr für ultraviolette Strahlung. Die Schaltung wurde so gewählt, daß bei niedriger Frequenz die spontanen Partialentladungen sehr unregelmäßig erfolgten. Bei Bestrahlung mit einer Bogenlampe erfolgten die Intermittenzen mit bedeutend höherer Frequenz völlig periodisch. Um zu zeigen, daß die Periodizität nicht eine Folge der Restionisation war, wurde die Frequenz durch Vergrößerung der Kapazität (oder auch des Widerstandes) während der Bestrahlung auf kleinste Werte erniedrigt. Die Entladung blieb genau periodisch. Offenbar war infolge der starken Bestrahlung der Zündverzug ganz verschwunden.

Es ist nun interessant, daß bei denjenigen Röhren, die wegen ihrer sorgfältigen Herstellung und wegen ihres sonstigen Verhaltens als besonders frei von Verunreinigungen anzusprechen waren, der Zündverzug in der Blinkschaltung Fig. 1 nicht in Erscheinung trat. So gab Röhre „E“ (bei negativem Zylinder) in der Blinkschaltung auch bei kleinsten Frequenzen überhaupt nur periodische Intermittenzen. Die unmittelbar nach dem Abschmelzen aufgenommene statische Charakteristik ließ keinen Zündverzug erkennen, d. h. bei steigender Spannung setzte die Entladung vom stromlosen Zustand aus immer stetig ein, die Zündspannung war nicht über ihren statischen Wert erhöht. Genau so verhielt sich auch Röhre „F“, wenn der reduzierte Eisendraht als Kathode geschaltet war. Nach dem Umpolen, also bei oxydierter Kathode, war dagegen stets ein bedeutender Zündverzug vorhanden. Entsprechend war in der Blinkschaltung die Entladung bei reduzierter Kathode

genau periodisch, bei oxydierter Kathode stark unperiodisch. Nach längerem Gebrauch der Röhre hat sich dieser Unterschied später nach und nach etwas verwischt, ohne jedoch ganz zu verschwinden.

Dieses Verhalten der Röhre „F“ ist bemerkenswert, weil der krasse Unterschied im Verhalten der Elektroden bei symmetrischer Anordnung und im gleichen Gas vorliegt. Er kann mithin nur eine Folge der unterschiedlichen Vorbehandlung der Eisendrähte sein. Das Fehlen des Zündverzuges bei reduzierter Kathode kann deshalb auch nicht an einer Radioaktivität der verwendeten Materialien liegen, da er dann bei beiden Polaritäten hätte fehlen müssen. Dies steht in Übereinstimmung mit den neueren Arbeiten über den Zündverzug [vgl. R. Strigel²⁹⁾], die gezeigt haben, daß dieser bei reinen Kathoden auch in Luft sehr kleine Werte annimmt und durch Oxyd- und Fettschichten um Zehnerpotenzen erhöht werden kann. Bei den hier vorkommenden kleinen Spannungsgleichgeschwindigkeiten ruft ein etwa noch vorhandener sehr kleiner Zündverzug anscheinend praktisch keine Erhöhung der Zündspannung über ihren statischen Wert mehr hervor.

Daß die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden für das Zustandekommen des Zündverzuges bedeutungsvoll ist, ging auch noch aus einem anderen Verhalten der Entladungsröhren hervor. Wurden die Röhren längere Zeit durch Glimmen in ein und derselben Stromrichtung stark belastet, so ergab die neue Messung, oft auch noch nach Tagen, gewöhnlich eine Verringerung oder sogar gänzliches Verschwinden des Zündverzuges. Gesah jedoch die Messung in entgegengesetzter Stromrichtung wie die vorherige Belastung, so hatte der Zündverzug gewöhnlich zugenommen. Dies bedeutet eine Polarisierbarkeit durch den Glimmstrom und läßt einen Transport von Verunreinigungen im Edelgas von einer Elektrode zur anderen vermuten. Allerdings ist hier auch die Möglichkeit eines Polarisierungseffektes durch Wandladungen nicht von der Hand zu weisen.

Da bei der ganzen Arbeit der Löschvorgang im Vordergrund des Interesses stand, galt es auch zu untersuchen, ob Fälle denkbar sind, in denen eine Entladungsstrecke überhaupt keine Intermittenzen ergibt, sondern bei beliebig variierten Schaltungsparametern immer nur stationär brennt. Schon die Beobachtung, daß die Entladung gut gereinigter und entgaster Edelgasröhren bei nachträglicher Verunreinigung leichter — z. B. bei Zuschaltung kleinerer Kapazität unter sonst gleichen Bedingungen — in die intermittierende Form

zu bringen ist, läßt die Existenz solcher Entladungsstrecken vermuten. Auch die Selbstsensibilisierung frisch hergestellter Zählrohre, wie sie J. A. v. d. Akker¹³⁾ beschreibt, dürfte in diesem Sinne zu verstehen sein. Zählrohre, mit denen überhaupt keine „Zählstöße“ zu erzielen waren, werden jedoch nur von C. Bosch und H. Klumb¹⁵⁾ beschrieben, deren inzwischen erschienene Arbeit eine Menge interessanten Versuchsmaterials zu dieser Frage enthält. Es handelt sich um Edelgasrohre mit Goldelektroden unter besonders reinen Bedingungen. Bei den eigenen Versuchen wurde ein Versagen der Blinkschaltung nur in einem Fall gefunden, nämlich bei Röhre „E“, wenn der Draht als Kathode geschaltet war.

Da durch derartige Beobachtungen die Grenzbedingungen für das Zustandekommen von Intermittenzen aufgedeckt werden können, sind sie für das Verständnis des Effektes selbst bedeutungsvoll. Es wurde deshalb eine systematische Untersuchung der Zustandsebene im Gebiet des Zündpunktes an den benutzten Röhren durchgeführt, die folgendes Ergebnis hatte. „E“ mit negativ geschalteter Drahtelektrode hatte als einzige Versuchsröhre *gleichzeitig* praktisch keinen Zündverzug und eine positive Anfangssteigung der statischen Charakteristik. Diese beiden Eigenschaften genügen aber auch, um das Ausbleiben der Intermittenzen zu erklären. Zündet nämlich die Entladung bereits im Anfangspunkt der statischen Charakteristik und steigt diese in ihrem Beginn an, so muß im Falle $\frac{dV}{dt} \approx 0$ der Zustandspunkt an ihr entlanggleiten, wie man auf Grund der Theorie und an Hand der Fig. 4 leicht einsieht. Liegt nun infolge eines großen R -Wertes der Gleichgewichtspunkt auf diesem steigenden Teil der Charakteristik, so wird in ihm die Zustandskurve enden, die Entladung sich stabilisieren.

Auch bei anderen drahtförmigen Kathoden konnte vereinzelt eine positive Anfangssteigung der Charakteristik beobachtet, aber trotzdem intermittierende Entladung erzielt werden. Bei diesen Röhren war aber auch — wohl infolge nicht genügender Reinheit der verwendeten Edelgase — immer ein Zündverzug beobachtbar. Man kann dieses so verstehen, daß der Zustandspunkt vom erhöhten Zündpunkt ausgehend, nun nicht mehr den steigenden Anfangsteil der Charakteristik berührt, und so die Umkreisung des Gleichgewichtspunktes, wie in Fig. 4 dargestellt, möglich ist. Es scheint also so zu sein, daß eine gesteigerte Reinheit des Edelgases und der Elektroden im allgemeinen nur zu einer Periodizität der Inter-

mittenzen führt und nur dann zu ihrem Verschwinden, wenn gleichzeitig eine positive Anfangssteigung der Charakteristik vorliegt. Ob im zweiten Falle nun immer Intermittenzen unmöglich sind, läßt sich allerdings nicht mit Bestimmtheit behaupten, da nur die Grenzfälle $dV/dt \approx 0$ und $dV/dt \gg 0$ theoretisch eindeutig liegen, und sich über den Verlauf der Zustandskurven bei mittleren Werten der Parameter C , R und V_0 nichts Bestimmtes aussagen läßt. Jedenfalls wird durch diese Betrachtung manche Einzelercheinung verständlich. So auch, warum bei zunehmender Verunreinigung reiner Entladungsstrecken sich der Existenzbereich der intermittierenden Entladung als Funktion der Parameter vergrößert. Denn, je größer der Zündverzögerung wird, um so weiter werden die Schleifen, in denen der Zustandspunkt den Gleichgewichtspunkt umläuft. Und es wird schließlich auch verständlich, warum Intermittenzen möglich sind, wenn alle Parameter so gewählt sind, daß nach den Kaufmannschen Ungleichungen (7) und (8) eine stationäre Entladung zu erwarten wäre. Denn der Zustandspunkt kann die J - V -Ebene durchfahren, ohne daß sich jemals Gelegenheit zu einer Stabilisierung bietet, weil der Zustandspunkt gar nicht in die Nähe des Gleichgewichtspunktes gelangt.

Zusammenfassung

Die Frage, ob durch die Momentanwerte von Strom und Spannung ein dynamischer Gasentladungszustand eindeutig bestimmt ist, muß verneint werden. Trotzdem ist es zweckmäßig, die J - V -Ebene in erster Näherung als eindeutige Zustandsebene anzusehen. Speziell für die „Blinkschaltung“ (Fig. 1) folgt aus deren Differentialgleichung, daß dV/dt für jeden (J, V) -Punkt nur eine Funktion der Schaltungsparameter ist, und zwar wird die J - V -Ebene durch die Widerstandsgerade in ein Gebiet steigender und ein solches fallender Spannung geteilt. Im Gegensatz hierzu zeigt die Erfahrung, daß dJ/dt in unübersichtlicher Weise sowohl von den Schaltungsparametern als auch von den Eigenschaften der Gasstrecke selbst abhängt. Es liegt jedoch nahe, die Annahme einer „scheinbaren Selbstinduktion“ der Gasstrecke, die sich in der Kaufmannschen Stabilitätstheorie für Gleichgewichtszustände gut bewährt hat, in verallgemeinerter Form auf dynamische Zustände versuchsweise auszudehnen. Unter der Voraussetzung der Eindeutigkeit führt diese Annahme zu einer Teilung der J - V -Ebene durch die statische Charakteristik in ein Gebiet steigender und ein solches fallender Stromstärke. Die so gewonnenen Ungleichungssysteme genügen aber auch, einige grundlegend

wichtige Phänomene qualitativ zu verstehen. Insbesondere ergibt die Betrachtung zweier extremer Fälle die dynamischen Charakteristiken, das eine Mal einer sicher intermittierenden Entladung, das andere Mal der Zündung einer stationären Entladung, beides in einer solchen Abhängigkeit von den Schaltungsparametern, wie es der Erfahrung entspricht. Damit kann das immer noch umstrittene Problem des Löschvorganges einer Partialentladung als elektrodynamisch qualitativ gelöst angesehen werden.

Oszillographische Aufnahmen der dynamischen Charakteristiken von intermittierenden Glimmentladungen nach zwei verschiedenen Methoden zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf, wie er sich aus der Theorie ergibt. Eine Diskussion der Abweichungen gegenüber den Voraussagen der Theorie läßt vermuten, daß diese Abweichungen nur eine Folge der „langsamen Hysteresis“ sind, daß also die J - V -Ebene abgesehen von diesen Nachwirkungseffekten eine eindeutige Zustandsebene ist. Hier sind jedoch weitere experimentelle Untersuchungen nötig. Die quantitative Auswertung einer oszillographierten Kurvenschar läßt erkennen, daß bei der untersuchten Entladungsstrecke die Verteilung der dJ/dt -Werte (scheinbare Selbstinduktion) über die J - V -Ebene in erster Annäherung durch parallel zur statischen Charakteristik verlaufende Kurven — als Orte gleicher dJ/dt -Werte — dargestellt werden kann, wobei diese Kurven nach der Seite größerer Spannung hin enger liegen.

Die Deutung des Zähleffektes bereitet im Multiplikationsbereich im Zusammenhang mit den Eigenschaften der Zustandsebene keine Schwierigkeit. Im Auslösungsbereich kann dieser Effekt als eine allgemeine Eigenschaft intermittierender Entladungen angesehen werden, die darin besteht, daß die Frequenz der Intermittenzen, solange sie hinreichend klein ist, durch einen Ionisator erhöht wird, weil in bekannter Weise der Zündverzögerung verringert wird. Der Löschvorgang ist auch hier durch die Theorie der Zustandsebene elektrodynamisch verständlich und bedarf wohl kaum besonderer Hypothesen. Unter Umständen nimmt der Zündverzögerung so kleine Werte an, daß bei gleichzeitiger positiver Anfangssteigung der statischen Charakteristik auf Grund der hier entwickelten Theorie das Auftreten intermittierender Entladungen, und damit auch des Zähleffektes, überhaupt unmöglich werden kann.

Vorstehende Arbeit wurde teils im Institut für Physik der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin, teils im Seminar für Theoretische Physik der Universität Greifswald ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. O. v. Baeyer danke ich für freundliche Überlassung von Institutsmitteln, Herrn Prof. Dr. R. Seeliger für wertvolle Diskussionen und Ratschläge.

Literatur

- 1) W. Rogowski, *Phys. Ztschr.* **33**. S. 797. 1932.
- 2) W. Kaufmann, *Ann. d. Phys.* **2**. S. 158. 1900.
- 3) W. Dallenbach, *Phys. Ztschr.* **27**. S. 101. 1926; **27**. S. 448. 1926.
- 4) G. Valle, *Phys. Ztschr.* **27**. S. 473. 1926.
- 5) R. Seeliger, *Einf. i. d. Phys. d. Gasentladungen* 2. Aufl., Lpz. 1934, S. 152.
- 6) W. Rogowski, *Arch. f. Elektrotechn.* **25**. S. 551. 1931.
- 7) G. Valle, *Arch. f. Elektrotechn.* **26**. S. 310. 1932.
- 8) H. Geiger u. E. Rutherford, *Phil. Mag.* **24**. S. 618. 1912.
- 9) H. Geiger, *Verh. d. D. Phys. Ges.* **15**. S. 534. 1913.
- 10) H. Geiger u. W. Müller, *Phys. Ztschr.* **29**. S. 839. 1928.
- 11) W. Kutzner, *Ztschr. f. Phys.* **23**. S. 117. 1924.
- 12) H. Geiger, *Ztschr. f. Phys.* **27**. S. 7. 1924.
- 13) J. A. v. d. Akker, *Rev. Sci. Instr.* **1**. S. 672. 1930.
- 14) H. Kniepkamp, *Ztschr. f. Phys.* **40**. S. 12. 1926.
- 15) C. Bosch u. H. Klumb, *Naturw.* **18**. S. 1098. 1930; C. Bosch, *Ann. d. Phys.* [5] **19**. S. 65. 1934.
- 16) W. Schulze, *Ztschr. f. Phys.* **78**. S. 92. 1932.
- 17) E. V. Appleton, K. G. Emeléus u. M. A. F. Barnett, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **22**. S. 434. 1924.
- 18) K. G. Emeléus, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **22**. S. 676. 1925.
- 19) J. Taylor, *Phil. Mag.* **3**. S. 371. 1927.
- 20) J. Taylor, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **24**. S. 251. 1928.
- 21) G. Valle, *Nuovo Cimento N. S.* **8**. S. 194. 1931; *Ann. d. Phys.* [5] **13**. S. 732. 1932.
- 22) R. Seeliger, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr.* **20**. S. 353. 1924.
- 23) F. M. Penning, *Phys. Ztschr.* **27**. S. 187. 1926.
- 24) G. Valle, *Sitzungsber. Akad. Wien* **127**. S. 1339. 1918; *Scariche Elettiche discontinue in tubi a vuoto*, Rom 1930; *Ann. d. Phys.* [5] **13**. S. 732. 1932.
- 25) W. A. Leyshon, *Proc. Phys. Soc.* **42**. III. S. 157. 1930.
- 26) M. Steenbeck, *Wiss. Veröff. Siemens* **9**. S. 42. 1930.
- 27) O. v. Baeyer u. W. Kutzner, *Ztschr. f. Phys.* **21**. S. 46. 1924.
- 28) H. Geiger u. O. Klemperer, *Ztschr. f. Phys.* **49**. S. 753. 1928.
- 29) R. Strigel, *Wiss. Veröff. Siemens* **11**. S. 52. 1932.

Greifswald, Seminar für Theoretische Physik.

(Eingegangen 14. Juni 1934)

Über das Knicken von Drähten unter dem Einfluß des Eigengewichtes

Von A. Leon und E. Erlinger

(Mit 11 Figuren)

Inhalt: Es werden die Erscheinungen beschrieben, die beim Ausknicken von aufrecht stehenden, am unteren Ende eingespannten, nur unter dem Einfluß des Eigengewichtes stehenden Drähten aus Eisen, Stahl, Kupfer, Aluminium und Blei auftreten. Die mit Hilfe der Formel von A. E. Greenhill gerechneten Knicklängen werden mit jenen verglichen, die sich auf Grund der Versuchsverfahren von E. Hodgkinson, R. Mayer und A. Sommerfeld ergeben.

L. Euler hat 1744 seine berühmte Knickformel für die an den Stabenden axial wirkende Kraft aufgestellt¹⁾. Für verteilte Stablasten wurde die Aufgabe der Knickung erst 1881 von A. E. Greenhill behandelt²⁾ und zwar über Anregung eines Botanikers, was aus dem Titel hervorgeht und vom Verfasser mit den Worten angezeigt wurde: "This paper was written for Dr. Asa Gray, Professor of Botany in Harvard University, Cambridge, Mass." Die Botanik interessiert sich für die Schlankheitsverhältnisse aufrecht stehender Pflanzenachsen³⁾. Unter Mißachtung der Ähnlichkeitsgesetze wurde im Anschluß an Betrachtungen S. Schwendeners⁴⁾ wiederholt bezüglich der Schlankheit die Überlegenheit der pflanzlichen Konstruktionen gegenüber den Werken der menschlichen Technik behauptet.

A. E. Greenhill⁵⁾ hat als Knicklänge für aufrecht stehende, unten eingespannte und nur dem Einflusse des Eigengewichtes ausgesetzte Stäbe konstanten Querschnittes F gefunden

$$l_k = \sqrt[3]{\frac{7,826 EJ}{\gamma F}},$$

1) L. Euler, De curvis elasticis 1744.

2) A. E. Greenhill, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Bd. 8, 1883 (7. Feb. 1881, S. 65—73).

3) W. Rasdorsky, Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft 1926, S. 175—200.

4) S. Schwendener, Das mechanische Prinzip im Bau der Monocotylen, Leipzig 1874.

5) R. Mayer, Die Knickfestigkeit, Verlag J. Springer, Berlin 1921, S. 30.

Werkstoff	d	γ	σ_s	σ_B	s	δ	l_k	$\frac{l_k}{d}$	Tabelle
	in mm		kg/mm ²	kg/mm ²	%	%	cm		
Eisen	0,48	7,79	21,7	32,9	24,2	78	67	1396	21
Eisen	1,02	7,81	23,2	35,2	22,4	80	111	1089	21
Stahl	2,01	7,81	68	78,0	2,8	47	175	870	21
Stahl	2,29	7,80	71	82,7	3,6	34	190	829	21
Kupfer	0,28	8,94	—	24,9	30	67	36,7	1312	11
Kupfer	0,50	8,94	—	23,2	31	63	54	1080	11
Kupfer	1,51	8,94	—	24,5	34	77	113	749	11
Aluminium ...	1,00	2,70	—	11,2	14,2	86	109	1090	7
Aluminium ...	1,95	2,70	—	14,3	16,7	84	172	882	7
Blei	1,27	11,94	—	1,2	11	64	47,3	372	1
Blei	1,77	11,94	—	1,3	10	58	59,0	333	1

wobei E den Elastizitätsmodul, γ das spezifische Gewicht und J das kleinste Trägheitsmoment der Querschnittsfläche bedeutet.

Die Versuche, über die hier berichtet werden soll, betreffen Eisen, Stahl, Kupfer, Aluminium und Blei. Die sorgfältig gerade gerichteten Drähte wurden unter Verwendung entsprechend weicher Einlagen in die Bahn eines Parallelschraubstockes eingespannt und der Knickvorgang durch abschnittsweise Verlängerung des freien Drahtstückes hervorgerufen.

Zuerst wurde untersucht, ob die Art der Einspannung der Drähte die Knicklänge und den Knickvorgang beeinflussen, da ja an der Einspannstelle das größte Biegemoment herrscht und durch den Druck der Einspannbacken zusätzliche Beanspruchungen entstehen. Es wurden Eisen-, Stahl-, Aluminium- und Kupferstäbe jeweils zwischen Stahl-, Messing- und Bleibacken eingespannt; ein merklicher Unterschied in der Knicklänge oder im Knickvorgang konnte nicht wahrgenommen werden.

Die genaue Ermittlung der Knickgrenze beim Versuch bietet große Schwierigkeiten, worauf schon Hodgkinson¹⁾, der die Euler'sche Knickformel überprüfte, hingewiesen hat. Nach der von ihm eingeführten Begriffsbestimmung ist die Knickgrenze jene Belastung, die imstande ist, die Tragkraft zu erschöpfen, und zwar ist diese Grenze bei schlanken Stäben gewöhnlich dann erreicht, wenn die Ausbiegung etwa gleich dem halben Stabdurchmesser wird. Diese Art der Ermittlung be-

1) E. Hodgkinson, London Phil. Trans. 1840, Part. 2, p. 385—450; London Phil. Trans. 1857, p. 851—899.

Tabelle

l_k cm	$\frac{l_k}{d}$	$E_0 \cdot 10^{-5}$ kg/cm ²	l_1 cm	$\frac{l_1 - l_k}{l_k}$ %	$E_1 \cdot 10^{-5}$ kg/cm ²	l_2 cm	$\frac{l_2 - l_k}{l_k}$ %	$E_2 \cdot 10^{-5}$ kg/cm ²	l_3 cm	$\frac{l_3 - l_k}{l_k}$ %	$E_3 \cdot 10^{-5}$	$\frac{E_0}{\gamma} \cdot 10^{-7}$ cm
1396	21,0	53	- 20,9	10,4	—	—	—	69	+ 2,9	22,9	26,9	
1089	21,0	93	- 16,2	12,3	—	—	—	115	+ 3,6	23,3	26,9	
870	21,0	135	- 22,8	9,7	—	—	—	179	+ 2,3	23,9	26,9	
829	21,0	150	- 21,1	10,3	—	—	—	195	+ 2,6	22,7	26,9	
1312	11,5	30	- 18,2	8,6	36	- 1,9	10,9	39	+ 6,4	13,8	12,9	
1080	11,5	42	- 18,5	5,3	52	- 3,7	10,3	56,5	+ 4,6	13,2	12,9	
749	11,5	87	- 23,0	5,3	115	+ 1,8	12,1	121	+ 7,0	14,2	12,9	
1090	7,2	91	- 16,5	4,1	107,5	- 1,4	6,8	112	+ 2,7	7,7	26,7	
882	7,2	154	- 10,5	5,1	167	- 2,9	6,5	178	+ 3,5	7,8	26,7	
372	1,6	45	- 4,9	1,3	—	—	—	—	—	—	1,34	
333	1,6	56	- 5,1	1,3	—	—	—	—	—	—	1,34	

währte sich bei seinen Versuchen, die Stäbe aus Gußeisen, Stahl und Schmiedeeisen, sowie verschiedene Holzarten bei mittig angreifender Last und verschiedener Art der Stabendenlagerung umfaßten. Bei den vorliegenden Versuchen zeigte sich jedoch, daß diese Knickgrenze im Sinne von E. Hodgkinson, als das erste merkbare Ausweichen des Stabendes aus der Lotrechten, weit unter den nach der Formel von Greenhill sich ergebenden Werten stattfindet, wenn man in der Knickformel mit den üblichen Angaben der Elastizitätsmoduli rechnet. Benützt man hingegen die Formel von Greenhill, um aus den versuchsmäßig erhaltenen Knicklängen die Elastizitätsmoduli zu bestimmen, so erhält man Werte, die so klein sind, daß sie nicht zutreffend sein können. Nur bei Blei ergab sich eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung.

In der Tabelle sind zunächst die technischen Daten der Werkstoffe angegeben; es ist d der Durchmesser des Drahtes, σ_s die Streckgrenze, σ_B die Zugfestigkeit, ε die Bruchdehnung in Prozent, bezogen auf die Meßlänge von 500 mm, und δ die Brucheinschnürung in Prozent. Es bedeutet ferner l_k die nach der Formel von Greenhill mit den üblichen Elastizitätsmoduli E_0 gerechnete Knicklänge, l_k/d ein der Schlankheit des Stabes entsprechendes Verhältnis, l_1 die Stablänge, bei der das erste merkliche Ausweichen aus der Senkrechten stattfindet, $\frac{l_1 - l_k}{l_k} \cdot 100$ die prozentuelle Abweichung der Knicklänge l_1 von der theoretischen Knicklänge l_k . Der in der letzten Spalte enthaltene Wert E_0/γ ist jene Größe, die in Hinblick auf den Werkstoff die Knicklänge beeinflusst.

Das von R. Mayer¹⁾ angegebene statische Verfahren zur Bestimmung der Knicklänge beruht darauf, daß die Ausbiegung mit der Stablänge wächst und aus der in einem Schaubild aufgetragenen Abhängigkeit zwischen Stablänge und Ausbiegung jene Stablänge ermittelt werden soll, der eine unendlich große Ausbiegung entspricht. In Fig. 1 ist dieses Verfahren zur Bestimmung der Knicklänge für einen Aluminiumdraht von 1,00 mm Durchmesser dargestellt. Die Zahlentafel zeigt die verhältnismäßig gute Übereinstimmung der statisch ermittelten Knicklänge l_2 mit der aus der Greenhillschen Formel in der angegebenen Art gerechneten theoretischen Knicklänge l_1 bei Aluminium und Kupfer. Bei Blei versagt das Verfahren, weil

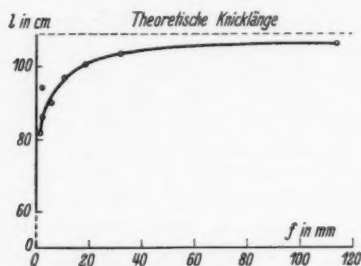


Fig. 1. Statisches Verfahren zur Bestimmung der Knicklänge (Aluminium, $d = 1,00$ mm)

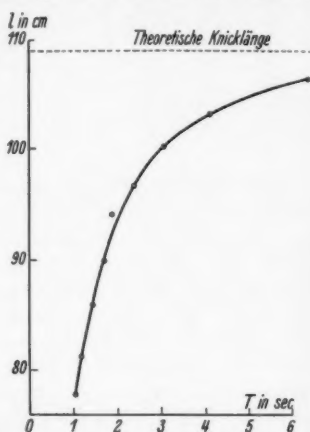


Fig. 2. Dynamisches Verfahren zur Bestimmung der Knicklänge (Aluminium, $d = 1,00$ mm)

das Ausknicken plötzlich ohne größeres Ausweichen des freien Stabendes erfolgt. Bei Eisen und Stahl, also bei Stoffen, die einen größeren federnden Bereich aufweisen, ist dieses Verfahren kaum anwendbar, da die erhaltene Linie, die den Zusammenhang zwischen Stablänge und Ausbiegung zum Ausdruck bringt, keinen Anhaltspunkt für das Einzeichnen einer Asymptote bietet.

Das von A. Sommerfeld²⁾ angegebene dynamische Verfahren zur Bestimmung der Knicklänge geht von der Beobachtung aus, daß ein Stab, so lange er die Knicklänge nicht

1) R. Mayer, Die Knickfestigkeit. Verlag J. Springer, Berlin 1921, S. 124.

2) A. Sommerfeld, ZVDI 1905, S. 1320.

erreicht hat, bei Gleichgewichtsstörungen in seine ursprüngliche Lage zurückfedert und in Schwingungen gerät. Die Schwingungsdauer wächst mit zunehmender Stablänge, und der Knicklänge entspricht sozusagen eine unendlich große Schwingungsdauer. Es kommt wieder darauf an, im Schaubild, das die Abhängigkeit der Schwingungsdauer von der Stablänge darstellt, eine Asymptote zu zeichnen. Fig. 2 zeigt, daß die genaue Festlegung der Asymptote mit nicht unerheblichen Unsicherheiten behaftet ist. Wesentlich genauer wird das Ergebnis dieses Verfahrens, wenn man statt mit der Schwingungsdauer mit deren Umkehrwert, also mit der Schwingungszahl arbeitet

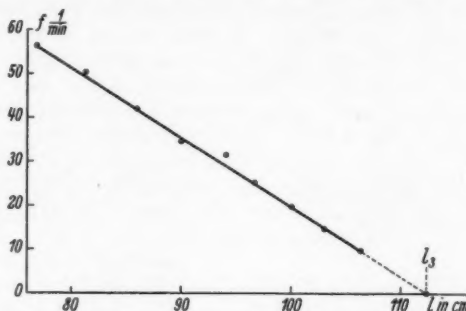


Fig. 3. Dynamisches Verfahren zur Bestimmung der Knicklänge (Aluminium, $d = 1,00$ mm)

(Fig 3). Die auf diese Art bestimmte Knicklänge l_k ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, durchweg größer als die rechnerisch ermittelte theoretische Knicklänge l_t . Bei Blei versagt dieses Verfahren. Hier erfolgt durch das seitliche Ausbiegen, das zur Anregung der Schwingung notwendig ist, ein frühzeitiges Ausknicken, so daß im Schaubild gerade jener Teil der Linie fehlt, der für die Bestimmung der Knicklänge von besonderer Wichtigkeit wäre.

Bei den Versuchen wurden die verschiedenen Stabformen bei fortschreitender Vergrößerung der freien Stablänge auf einer parallel zur Knickebene stehenden Tafel in wahrer Größe aufgezeichnet. Fig. 4 stellt die Verhältnisse dar, wie sie sich bei einem Draht aus weichem Eisen von 1,02 mm Durchmesser ergaben. Bis zur Länge von 93 cm zeigte der Stab keine merkbare Abweichung von der Lotrechten, dann wich er mit zunehmender Länge immer stärker aus, doch waren bis zu einer Länge von 119 cm die Verformungen des Stabes rein

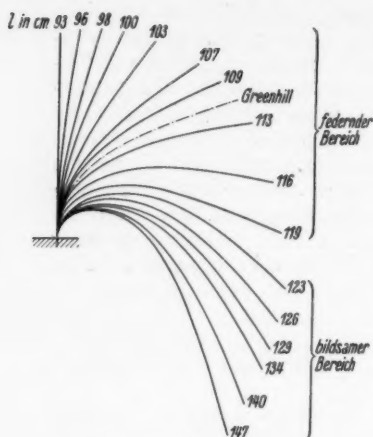


Fig. 4. Das Knicken eines Drahtes aus weichem Eisen ($d = 1,02$ mm)

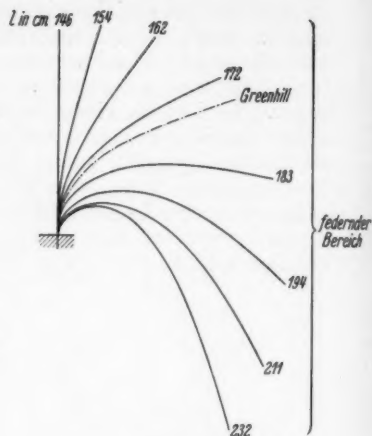


Fig. 5. Das Knicken eines Stahldrahtes ($d = 2,01$ mm)

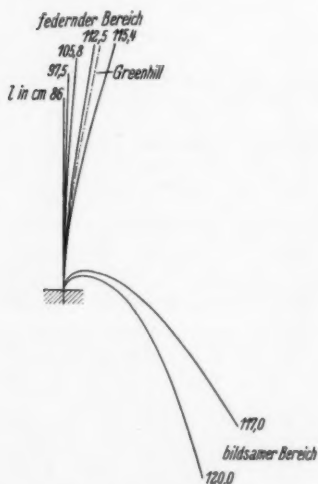


Fig. 6. Das Knicken eines Kupferdrahtes ($d = 1,51$ mm)

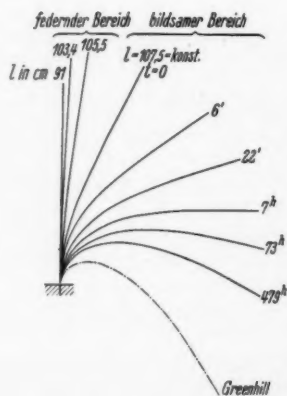


Fig. 7. Das Knicken eines Aluminiumdrahtes ($d = 1,00$ mm)

federnde. In diesen Bereich fällt auch die theoretische Knicklänge l_k ; die ihr entsprechende Ausbiegung war eine beträchtliche. Es ist in diesem Schaubild gut zu erkennen, warum das statische Verfahren der Knicklängenbestimmung bei Eisen und Stahl versagt. Die seitliche Ausweichung nimmt nur zuerst stark zu, dann wird die Zunahme der Abstände wieder geringer, weil der Bereich der federnden Verformungen selbst bei weichen Eisensorten über die theoretische Knicklänge hinausgeht. Das den bildsamen Werkstoffen (Kupfer, Aluminium, Blei) eigentümliche starke Ausweichen des freien Stabendes aus der Senkrechten in der Nähe der Knickgrenze findet hier nicht statt, weil die bleibende Verformung viel zu spät eintritt, um vergrößernd auf die seitliche Ausbiegung einzuwirken. Bei weiterer Vergrößerung der Stablänge wird der Draht bleibend verformt, am stärksten nahe der Einspannstelle, also im Bereich der höchsten Beanspruchung. Strichpunktiert ist in Fig. 4 (wie auch in den Figg. 5, 6, 7 und 9) die Lage des Stabes bei jener Länge eingezeichnet, die der nach der Formel von A. E. Greenhill gerechneten Knicklänge entspricht.

Ein ganz ähnliches Bild des Knickvorganges zeigt ein Stahldraht (Fig. 5), nur erstreckt sich der Bereich der federnden Verformungen viel weiter.

Anders verhielt sich ein weicher Kupferdraht von 1,51 mm Durchmesser (Fig. 6). Bis ungefähr zu seiner theoretischen Knicklänge zeigte er die federnden Ausbiegungen, die einem stabilen Zustand entsprechen. Bei einer kleinen Verlängerung des Stabes von 115,4 auf 117 cm wurde der Zustand unstabil; der Stab kippte plötzlich unter starker bleibender Verformung um und fand erst stark nach unten hängend wieder eine stabile Gleichgewichtslage. Bei weiterer Verlängerung des Stabes ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei Eisen.

Einen besonders eigenartigen Verlauf des Knickvorganges zeigte ein Aluminiumdraht von 1,00 mm Durchmesser (Fig. 7). Zuerst wurde wie gewöhnlich die Schwingungszahl für verschiedene Einspannlängen bestimmt. Bei 91 cm freier Stablänge erfolgte das erste merkliche Ausbiegen aus der Senkrechten; dann wurden noch einige stabile Gleichgewichtslagen des seitlich ausgebogenen Stabes mit regelmäßig abnehmender Schwingungszahl erreicht. Bei einer Länge von 107,5 cm bog sich der Draht jedoch zuerst rasch und dann immer langsamer seitlich aus. Im Schaubild sind die den verschiedenen Stabformen entsprechenden Zeiten angegeben. Um ein Bild vom Verlaufe dieses Vorganges zu erhalten, wurde in Fig. 8 der Weg, den das freie Stabende während der Verformung

beschreibt, in Abhängigkeit von der verfloßenen Zeit gebracht und für diese ein logarithmischer Maßstab gewählt. Die so erhaltenen Punkte liegen in einem gewissen Bereiche annähernd in einer Geraden. Es ist dies der Bereich, der annähernd der waagrechten Lage des Stabendes entspricht, in welchem sich

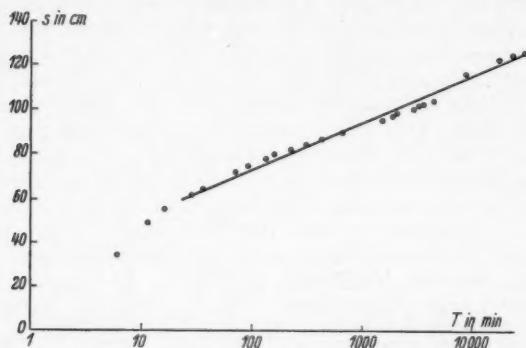


Fig. 8. Verlauf der Verformung eines Aluminiumdrahtes beim Knickversuch ($d = 1,00$ mm)

die seitliche Ausbiegung bei fortschreitendem Absinken nur wenig ändert und das wirkende Biegemoment ebenfalls keine größeren Änderungen erleidet.

Dieser Verlauf der Verformung nach einer logarithmischen Linie ist, da sich das biegende Moment an der Einspannstelle wenig ändert, ein Zeichen dafür, daß die sogenannte elastische Nachwirkung sich annähernd entsprechend dem Logarithmus der Zeit vollzieht¹⁾.

Wieder etwas anders gestaltete sich der Knickvorgang bei einem Aluminiumdraht von 1,95 mm Durchmesser (Fig. 9). Bis bei 154 cm Länge blieb der Stab annähernd in der senkrechten Lage. Etwas größere Längen bedingten mäßige Ausbiegungen. Bei einer Länge von 165,4 cm ergab sich kein Gleichgewichtszustand mehr. Das Stabende bewegte sich zunächst mit einer ziemlich gleich bleibenden Sinkgeschwindigkeit durch 9 Stunden weiter. Nun fiel das Stabende unvermittelt mit großer Geschwindigkeit eine erhebliche Strecke, um dann mit einer viel kleineren und sich ständig vermindern den Geschwindigkeit anscheinend asymptotisch einer Gleichgewichtslage zuzustreben. Für diesen letzten Teil des Weges des

1) R. Becker, *Ztschr. f. Phys.* 1925. S. 185—213.

freien Stabendes ändert sich die Sinkgeschwindigkeit mit guter Annäherung nach einer logarithmischen Linie. Im ersten Teil der Bewegung, nach Verlassen der oberen Gleichgewichtslage bis vor dem plötzlichen Abfall ist die Geschwindigkeit des freien Stabendes annähernd konstant, weil dem in diesem Bereiche sich stark vergrößernden Biegemoment der durch die Verfestigung in ungefähr gleichem Maße sich vergrößernde Verformungswiderstand entgegenwirkt.

Die Abhängigkeit der Knicklänge bzw. der Schlankheit der Stäbe gleichen Stoffes von der Größe des Durchmessers nach der Formel von A. E. Greenhill zeigt Fig. 10. Sie bezieht sich auf Stahl mit einem Elastizitätsmodul von 2100000 kg/cm^2 . Die Linie der Knicklängen ist durch eine semikubische Parabel dargestellt. Die Schlankheit der Stäbe an der Knickgrenze nimmt mit zunehmendem Durchmesser stark ab. Die nach dem dynamischen Verfahren durch Versuche ermittelten Knicklängen sind durch Kreise, das erste stärkere Ausbiegen des Stabes durch Kreuze gekennzeichnet. Ähnliche Schaubilder gelten für jeden anderen Stoff. Dünnere Stäbe gleichen Stoffes zeigen an der Knickgrenze naturgemäß eine größere Schlankheit als dickere. Es kann daher die Schlankheit von Grashalmen nicht mit der Schlankheit von technischen Bauwerken, wie z. B. Schornsteinen verglichen werden; zum Unterschied im Stoff kommt der Unterschied in der Größe. Geometrische Ähnlichkeit entspricht nur in ganz bestimmten Belastungsfällen der statischen Ähnlichkeit.

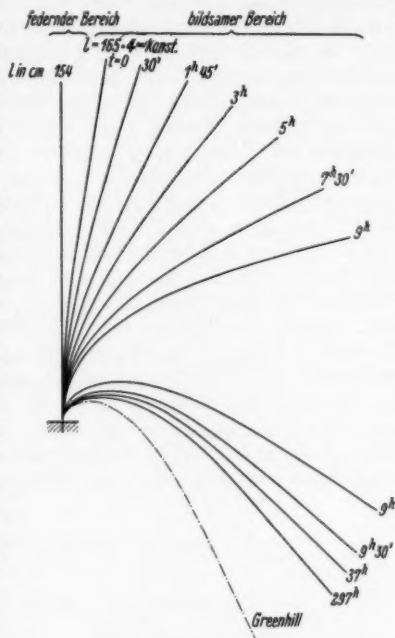


Fig. 9. Nachwirkungserscheinungen beim Knicken eines Aluminiumdrahtes ($d = 1,95 \text{ mm}$)

Fig. 11 gibt einen Überblick über die theoretischen Knicklängen der untersuchten Werkstoffe. Eisen (Stahl) und Alu-

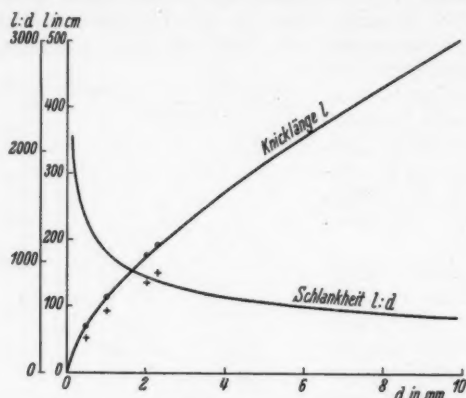


Fig. 10. Die Knicklänge von Stahldrähten verschiedenen Durchmessers

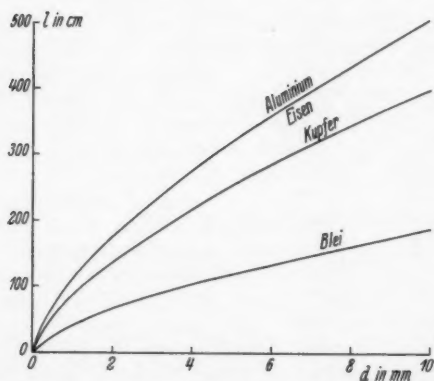


Fig. 11. Die theoretischen Knicklängen bei Drähten verschiedener Stoffe in ihrer Abhängigkeit vom Durchmesser

minium sind für diesen Belastungsfall einander gleichwertig, weil der Quotient aus Elastizitätsmodul und spezifischem Gewicht praktisch genommen gleich groß ist.

Zusammenfassung

Die Knickversuche an lotrechten, am unteren Ende eingespannten und unter dem Einflusse des Eigengewichtes allein stehenden Drähten aus Eisen, Stahl, Kupfer, Aluminium und Blei zeigen, daß die Bestimmung der Knicklänge nach E. Hodgkinson (erstes stärkeres Ausweichen aus der Lotrechten) nur bei Blei zu einer annähernden Übereinstimmung mit der Formel von A. E. Greenhill führt. Das statische Verfahren nach R. Mayer ist im allgemeinen nur für Stoffe mit verhältnismäßig kleinem federnden Verformungsbereich (Kupfer, Aluminium) brauchbar, während bei Stoffen mit höherer Fließgrenze nur das dynamische Verfahren verwendbar erscheint. Im Vergleich zu den nach der Formel von A. E. Greenhill mit den üblichen Werten des Elastizitätsmoduls gerechneten Knicklängen ergab das statische Verfahren, soweit es benützbar war, um 1,4 bis 3,7% zu kleine, das dynamische Verfahren um 2,3—7,5% zu große Werte. Je nach der Art des Stoffes (und dem Durchmesser des Drahtes) erfolgt der Übergang vom federnden in den bildsamen Bereich bei sehr verschiedenen großen Ausbiegungen. Die nach der Formel von Greenhill gerechnete Knicklänge liegt bei Eisen, Stahl und Kupfer im federnden, bei Aluminium und Blei im bildsam verformten Bereich der Knickung. Bei Aluminium zeigen sich bedeutende Nachwirkungserscheinungen, die sich wochenlang verfolgen lassen; die zurückgelegten Wege sind annähernd proportional dem Logarithmus der Zeit.

Graz, Technische Hochschule, Neubad.

(Eingegangen 3. Juli 1934)

Zur Theorie der Umwandlungen von metallischen Mischphasen

Erwiderung an Herrn G. Borelius¹⁾

Von U. Dehlinger

In der zitierten Arbeit wird von G. Borelius der Schluß gezogen, daß meine Annahme²⁾ der Existenz eines Zwischenzustandes bei der Umwandlung von AuCu, in dem die Tetragonalität vollständig, die Ordnung noch nicht oder nur teilweise ausgebildet sein sollte, sowie der daraus folgende Ausdruck für die freie Energie von AuCu „weder theoretisch noch experimentell Stütze gefunden zu haben scheine“. Ich muß nun leider feststellen, daß bei der Begründung dieses Schlusses die folgenden experimentellen Tatsachen, die in unsrer ursprünglichen Veröffentlichung³⁾ ausführlich besprochen sind, unrichtig bzw. gar nicht erwähnt werden:

1. *Die Wärmebehandlung des Zwischenzustands.* Borelius schreibt a. a. O. § 7: „Dehlinger stützt sich darauf, daß eine Drehaufnahme einer AuCu-Kristallprobe, die in der Nähe der Umwandlungstemperatur getempert war (*deren thermische Behandlung aber nicht näher beschrieben wird*)³⁾, dasselbe Achsenverhältnis 1,07, aber eine um 35% kleinere Intensität der Überstrukturlinien zeigte, als die Aufnahme einer Kristallprobe, die bei 300° C getempert war.“ Demgegenüber liest man bei D. u. G., Beginn von § 4: „Verlauf der Umwandlung kubisch-tetragonal. Der Zwischenzustand stellt sich ein, wenn die Gold-Kupfer-Schmelze in dem zur Einkristallherstellung bestimmten Tiegel innerhalb etwa 40 Min. vom Erstarrungspunkt gleichmäßig auf Zimmertemperatur abgekühlt wird.“ Weiterhin wird gesagt, daß bei wesentlich schnellerem Abkühlen ein Vorbereitungsstadium des Zwischenzustands entsteht, beim Abschrecken der kubisch-regellose Zustand. Es ist also die

1) G. Borelius, *Ann. d. Phys.* [5] **20.** S. 57. 1934.

2) U. Dehlinger u. L. Graf, *Ztschr. f. Phys.* **64.** S. 359. 1930.
Im folgenden als D. u. G. zitiert.

3) Von mir gesperrt (D.).

zum Zwischenzustand führende Wärmebehandlung ganz eindeutig beschrieben. Davon daß, wie Borelius schreibt, der Zwischenzustand getempert worden sei, ist bei D. u. G. nirgends die Rede. In einer späteren, von Borelius nicht zitierten Veröffentlichung¹⁾ wird gesagt, daß der Zwischenzustand *auch* beim Anlassen abgeschreckter Proben entsteht. In allen Veröffentlichungen ist kein Zweifel darüber gelassen, daß der Zwischenzustand bei der Umwandlung regellos-regelmäßig von AuCu (und AuCu₃) bei gegossenen Einkristallen stets und reproduzierbar gefunden wurde. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß nach den von Borelius zitierten Arbeiten in seinem Institut Einkristalle von Au-Cu noch nicht untersucht wurden.

2. Die Verbreiterung der Überstrukturlinien des Zwischenzustands wird von Borelius in keiner Weise erwähnt, was um so mehr auffällt, als er sich auf einen Bericht von Masing²⁾ bezieht, in dem diese besonders hervorgehoben ist. Diese Verbreiterung, die bei Anwendung der Scherrerschen Formel eine Teilchengröße von ungefähr 40 Grundkantenlängen ergeben würde, und die besteht, trotzdem die Linien des flächenzentriert-tetragonalen Gitters fast vollständig scharf sind, war die Grundlage unsrer ganzen Betrachtungen. Insbesondere zeigt sie, daß der Zwischenzustand etwas ganz anderes ist als die Zustände mit mehr oder weniger starker homogen verteilter Fehlordnung, mit welchen Borelius ausschließlich rechnet.

3. Die bei D. u. G. ausführlich besprochene Tatsache, daß der Zwischenzustand, der röntgenographisch kontrolliert war, gegenüber dem Endzustand eine Widerstandserhöhung von 25% aufwies, wird von Borelius ebenfalls nicht erwähnt. Wenn man aber die von Borelius stets benützte Annahme, daß der Widerstandszuwachs proportional der Zahl der ungeordnet eingebauten Atome sei, zugrunde legt, außerdem die auch von Borelius für besonders sicher gehaltene Beobachtung des tetragonalen Achsenverhältnisses, so folgt aus der Widerstandsabnahme bei Konstantbleiben des Achsenverhältnisses beim Übergang vom Zwischenzustand in den Endzustand ohne weiteres die Tatsache, daß im Zwischenzustand die Tetragonalität nahezu vollständig, die Atomordnung nur unvollständig ausgebildet ist. Die Intensität und Breite der Überstrukturlinien, die sich aus dieser Vorstellung zwangsläufig und

1) U. Dehlinger, *Erg. d. exakt. Naturwiss.* 10. S. 264. 1931.

2) G. Masing, *Ztschr. f. Elektrochem.* 37. S. 414. 1931.

in quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt, dient dann nur zur weiteren Bestätigung dieses Schlusses.

4. *Der Unterschied zwischen kinetischen, nicht ohne weiteres im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Übergangszuständen und Gleichgewichtszuständen.* Borelius schreibt § 7: „Gegen die Anschauung von D. spricht auch bestimmt die Tatsache, daß im Temperaturgebiet unter den Umwandlungspunkten sowohl der Ordnungsgrad wie das Achsenverhältnis bei AuCu mit der Temperatur veränderlich sind.“ Diese Tatsache, die auch bei D. u. G. beschrieben und von mir stets in Rechnung gezogen ist, bezieht sich offensichtlich auf Gleichgewichtszustände. Nun ist es eigentlich selbstverständlich, auch von mir an verschiedenen Stellen¹⁾ ausdrücklich betont, daß man Beobachtungen an thermodynamischen Gleichgewichtszuständen nicht ohne weiteres zur Widerlegung von Tatsachen an kinetischen Übergangszuständen benutzen darf, vollends im vorliegenden Fall, wo die Verbreiterung der Überstrukturlinien deutlich zeigt, daß der Zwischenzustand in irgendeiner Weise inhomogen, also sicher weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ist. Die Variationsmöglichkeiten der Nichtgleichgewichtszustände sind ja sicher viel weiter als die der Gleichgewichtszustände und der wissenschaftliche Wert der Umwandlungskinetik der festen metallischen Phasen beruht gerade auf dieser Erschließung neuer Forschungsmöglichkeiten.

Um den Umfang dieser Erwiderung zu rechtfertigen, seien die Folgerungen und Rechnungen aufgezählt, die von unsrem atomistischen Bild des Zwischenzustands ihren Ausgang nahmen und zahlreiche neue Beobachtungen veranlaßt haben: Mit Hilfe der bei D. u. G. aus dem Verhalten des Zwischenzustands abgeleiteten, von der Atomverteilung unabhängigen²⁾ Gitterentropie konnte der bei endlicher Temperatur erfolgende Gleichgewichtsübergang von der regelmäßigen in die regellose Atomverteilung ohne willkürliche Ansätze für die Fehlordnungsbildung erklärt werden³⁾. Weiter konnte der Zwischenzustand als Modell für den Martensit betrachtet, die ganz allgemeine Bedeutung der Hysterese dargestellt und mit der Martensit-

1) U. Dehlinger, *Erg. d. exakt. Naturwiss.* 10. S. 325. 1931; *Ztschr. f. Phys.* 74. S. 267. 1932.

2) In letzter Zeit wurde auch von A. J. Bradley u. A. H. Jay, *Proc. Roy. Soc. London* 136. S. 210. 1932 aus Beobachtungen bei FeAl die Feststellung gemacht, daß im metallischen Gebiet Gitterform und Atomverteilung weitgehend unabhängig voneinander sind. Vgl. auch W. L. Bragg, *The Crystalline State*, London 1933.

3) *Ztschr. f. Phys.* 74. S. 267. 1932.

temperatur in Zusammenhang gebracht werden, schließlich auch das Verhältnis von ein- und zweiphasigen Übergängen allgemein geklärt und auf die Einzelheiten der Stahlhärtung angewandt werden^{1) 2)}. Weiterhin wurde die Tatsache gefunden und erklärt³⁾, daß die Gitterform des AuCu sich bei gegossenen Einkristallen um eine Größenordnung schneller ändert als bei rekristallisiertem vielkristallinem Material. Die Gitterentropie führte zu einer neuen Auffassung von der Allotropie der elementaren Metalle³⁾ und von der Hume-Rotheryschen Regel⁴⁾. Schließlich konnte durch eine einfache Rechnung aus der freien Energie von AuCu und AuCu₃ der komplizierte Verlauf der kinetischen Kurve der Umwandlung regellos nach regelmäßig abgeleitet werden⁵⁾, der dann von anderer Seite (Stenzel und Weerts) experimentell beobachtet wurde.

1) Ztschr. f. Phys. **74**. S. 267. 1932.

2) Metallwirtsch. **12**. S. 207. 1933.

3) Ztschr. f. Phys. **68**. S. 535. 1931.

4) Ztschr. phys. Chem. B **22**. S. 45. 1933.

5) Ztschr. f. Phys. **83**. S. 832. 1933.

Stuttgart N, Seestr. 71.

(Eingegangen 28. Juni 1934)

**Zur Theorie der Umwandlungen
von metallischen Mischphasen. II**

**Bemerkungen zu der Erwiderung von Herrn U. Dehlinger
Von G. Borelius**

Zu der vorstehenden Erwiderung von Herrn Dehlinger auf meine Arbeit zur Theorie der Umwandlungen von metallischen Mischphasen¹⁾, die mir von der Redaktion in Korrektur zugestellt wurde, möchte ich gern einige Bemerkungen anführen, um die Art und den Umfang der sachlichen Divergenz zwischen Herrn Dehlinger und mir deutlicher zu machen.

Die Erwiderung Dehlingers bezieht sich, soweit ich sehen kann, nicht auf den positiven Inhalt meiner Arbeit, die modellmäßige Behandlung der Umwandlungen zwischen ungeordneten und geordneten Atomverteilungen vom Standpunkt der thermodynamischen Gleichgewichtslehre. Vielleicht darf ich voranstellen, daß betreffend die Gleichgewichtszustände keine wesentliche Divergenz vorliegt. Die Erwiderung gilt wesentlich den Bemerkungen, die ich in diesem Zusammenhange zu gewissen Hypothesen von Dehlinger angeführt habe, und diese Bemerkungen beschränken sich auf die spezielle Art von Zwischenzuständen, die Dehlinger²⁾ zur Erklärung gewisser Beobachtungen, besonders bei den Umwandlungen der Legierung CuAu, vorgeschlagen hat. Ich wende mich nicht gegen Annahmen von speziellen Zwischenzuständen überhaupt. Wenn ich auch der Ansicht bin, daß die thermodynamische Gleichgewichtslehre im Gebiete ihrer Reichweite, das ich eben zu erweitern versucht habe, wesentlich sicherere und deutlichere Resultate liefern kann als die von Dehlinger benutzten kinetischen Ansätze, habe ich doch nicht behauptet, daß alle nach Wärmebehandlung der umwandelbaren Mischphasen beobachteten Zustände als Gleichgewichtszustände (oder durch Abschrecken konservierte Gleichgewichtszustände) beschrieben werden können.

1) G. Borelius, *Ann. d. Phys.* [5] **20.** S. 57. 1934

2) U. Dehlinger u. L. Graf, *Ztschr. f. Phys.* **64.** S. 359. 1930;
U. Dehlinger, *Ztschr. f. Phys.* **74.** S. 267. 1931; **83.** S. 832. 1933.

Vielmehr habe ich auf verschiedene, naheliegende Komplikationen kinetischer Art hingewiesen, und besonders haben meine Mitarbeiter und ich¹⁾ auf eine wahrscheinliche Komplikation ausdrücklich aufmerksam gemacht, die in der Terminologie Dehlingers als ein spezieller Zwischenzustand bezeichnet werden muß, und die eine viel wahrscheinlichere Erklärung der Beobachtungen geben kann, auf die Dehlinger die Annahme seines speziellen Zwischenzustandes gründet. Die von uns und die von Dehlinger angenommenen speziellen Zwischenzustände wollen wir kurz vergleichen, was am einfachsten mit der CuAu-Legierung als Beispiel ausgeführt werden kann. Der bei tiefen Temperaturen stabile geordnete Zustand ist hier derart, daß die eine Schar der 100-Ebenen des flächenzentrierten Gitters abwechselnd mit nur Cu-Atomen und nur Au-Atomen besetzt ist. Die Ordnung der Atome gibt in den Röntgenogrammen zu besonderen Überstrukturlinien Veranlassung und weiter hat die Anordnung tetragonale Symmetrie und ein von 1 abweichendes Achsenverhältnis.

Wir hatten nun das Achsenverhältnis einfach als eine geometrische Folge der ungleichen Größe der Cu- und Au-Atome gedeutet und angenommen, daß in den einheitlichen Gitterelementen zu einem bestimmten Ordnungsgrad ein bestimmtes Achsenverhältnis gehört und umgekehrt. Die erwähnte Komplikation besteht darin, daß, wenn die Einordnung der Atome durch Platzwechsel an vielen Stellen im Kristalle einsetzt und sich von hier ausbreitet, die Kristalle zunächst in viele kleine Gebiete zerlegt erscheinen können, die miteinander nicht in Phase (nicht kohärent) sind. So kann z. B. eine Ebene, die in einem Gebiet mit Cu-Atomen besetzt ist, im nächsten mit Au-Atomen besetzt sein. (Diese Zerlegung in Elementarbereiche ist von der später bekannt gewordenen Zerlegung der CuAu-Kristalle in größere Gebiete, mit der tetragonalen Achse um 90° verschieden gerichtet, zu unterscheiden.) Wir machten ausdrücklich darauf aufmerksam, daß diese Zerlegung eine Schwächung der Überstrukturlinien und eine Widerstandszunahme (ohne Änderung der Achsenverhältnisses) mitführen kann. Sie bedeutet auch eine Verbreitung der Überstrukturlinien und eine Vermehrung der Entropie. Sie gibt in diesen Beziehungen qualitativ dasselbe, wie der Zwischenzustand von Dehlinger.

Dehlinger nimmt seinerseits an, daß die Tetragonalität und die Ordnung nicht parallel miteinander, sondern im wesent-

1) G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 86. S. 291. 1928.

lichen nacheinander ausgebildet werden. Die Tetragonalität soll irgendeine selbständige andere Erklärung haben als die Ordnung. Es soll Zwischenzustände geben, wo die Tetragonalität vollständig, die Ordnung noch nicht oder nur teilweise ausgebildet ist. Um den experimentellen Befunden gerecht zu werden, nimmt Dehlinger weiter an, daß in den teilweise geordneten Zuständen die Kristalle aus Gebieten mit guter Ordnung, getrennt durch ungeordnete Gebiete, bestehen. Diese Zerlegung in Gebiete hat eine äußerliche Ähnlichkeit mit der von uns angenommenen Zerlegung. Die prinzipielle Verschiedenheit geht jedoch z. B. aus einem Vergleich unsrer Fig. 14 mit der Fig. 8 bei Dehlinger und Graf hervor. Dehlinger und Graf haben die sicher nicht zulässige Vereinfachung gemacht, die geordneten Gebiete miteinander kohärent anzunehmen, und brauchen deshalb für die Erklärung der experimentellen Tatsachen die ungeordneten Zwischengebiete, die anzunehmen sonst nicht nötig wäre. Die Annahmen Dehlingers sind unsrer Meinung nach so kompliziert und unwahrscheinlich, daß sie nicht ohne zwingende experimentelle Gründe akzeptiert werden können. Da nun die beobachteten Erscheinungen ungleich einfacher durch den von uns angenommenen Zwischenzustand erklärt werden können, ist es uns merkwürdig erschienen, daß Dehlinger nicht diese Möglichkeit diskutiert hat, obwohl sie schon zwei Jahre vor der Arbeit von Dehlinger und Graf ausführlich besprochen wurde. Sie wird auch nicht erwähnt in der Erwiderung auf meine letzte Arbeit, wo sie doch gegen die Anschauungen Dehlingers angeführt wurde.

Auf die Bemerkungen Dehlingers zu meiner Wiedergabe einiger seiner Resultate darf ich vielleicht ganz kurz antworten, da sie für die Sache wohl nicht wesentlich sind. Es besteht insofern eine gewisse Schwierigkeit, wenn man die Anschauungen Dehlingers kurz wiedergeben will, als die Diskussion des Zwischenzustandes in den verschiedenen Arbeiten etwas verschieden geführt wird, was ja auch wegen der zeitlichen Entwicklung der Frage natürlich sein kann. Ich gebe aber nach den Bemerkungen von Herrn Dehlinger gern zu, daß ich die Wärmebehandlung der Proben, an denen Dehlinger und Graf ihre röntgenographischen Beobachtungen gemacht hatten, hätte besser beschreiben können. Die Beobachtungen selbst, scheint mir jedoch, habe ich, wenn auch in aller Kürze, richtig wiedergegeben.

Stockholm, Juli 1934.

(Eingegangen am 24. Juli 1934)

Eine neue Transformationstheorie linearer kanonischer Gleichungen

Von *Cornel Lanczos*

Es wird eine spezielle Gruppe der Hamiltonschen kanonischen Gleichungen untersucht, bei denen die Hamiltonsche Funktion als quadratische Form der Veränderlichen q_k, p_k erscheint. Alle selbstadjungierten linearen Differentialgleichungen oder Systeme solcher Gleichungen, sowie alle Störungsprobleme der Mechanik und Astronomie gehören unter diese Gruppe. In Analogie zur üblichen Hauptachsentransformation quadratischer Formen auf Grund orthogonaler Transformationen wird die „kanonische Hauptachsentransformation“ der Hamiltonschen Funktion auf Grund linearer kanonischer Transformationen entwickelt. Im Hauptachsensystem sind die kanonischen Gleichungen separiert und direkt integrierbar. Diese Methode gibt ein sehr brauchbares sukzessives Näherungsverfahren zur Integration sämtlicher für die mathematische Physik fundamentaler Differentialgleichungen.

1. Die Hamiltonschen kanonischen Gleichungen als Uniformisierung aller Variationsprobleme

Die von Hamilton entdeckten sogenannten kanonischen Bewegungsgleichungen:

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \\ -\dot{p}_k = \frac{\partial H}{\partial q_k} \end{array} \right.$$

werden gewöhnlich in der *Mechanik* behandelt. Sie treten dort auf als eine besonders vollendete Form der mechanischen Gleichungen, die insbesondere in Verbindung mit der Hamilton-Jacobischen partiellen Differentialgleichung viele Probleme der Astronomie und Atomphysik zu lösen gestattet, die der einfacheren Lagrangeschen Mechanik beträchtliche Schwierigkeiten bereiten würden.

Die wirkliche Bedeutung der kanonischen Gleichungen kann jedoch aus rein mechanischen Überlegungen nicht erschlossen werden. Es liegen keine mechanischen Gründe vor, weshalb die Impulse neben den Koordinaten als eine neue Reihe unabhängiger Variablen eingeführt werden sollen. Der Umstand, daß dieses Gleichungssystem in der Mechanik auftritt,

ist *akzidenteller* Natur. Es liegt daran, daß die Gleichungen der Mechanik aus einem Variationsprinzip: dem Prinzip der kleinsten Wirkung abgeleitet werden können. Das eigentliche Feld der kanonischen Gleichungen ist nicht die Mechanik, sondern die *Variationsrechnung*. Da dieser Tatbestand in der Literatur nur selten berücksichtigt ist und so die wahre Bedeutung der Hamiltonschen Gleichungen nur selten zur richtigen Darstellung gelangt, sei es gestattet, den folgenden Ausführungen die fundamentale Transformation vorzuschicken, die den Hamiltonschen Gleichungen zugrunde liegt und die es erlaubt, *sämtliche Variationsprobleme zu uniformisieren* und in die kanonische Form überzuführen.

Die in der Literatur vielfach als „Legendresche Transformation“ bezeichnete Umformung wird folgendermaßen ausgeführt: Wir betrachten eine Funktion L (die „Lagrangesche Funktion“), die von beliebig viel Variablen abhängen soll; wir richten unser Augenmerk jedoch auf eine einzige Variable v :

$$(2) \quad L = L(\dots, v).$$

Wir führen eine neue Veränderliche u ein durch:

$$(3) \quad u = \frac{\partial L}{\partial v}$$

und konstruieren die Funktion H („Hamiltonsche Funktion“):

$$(4) \quad H = uv - L.$$

Dabei ist aber noch folgendes wesentlich: die Gl. (3) gibt u als Funktion von v . Umgekehrt kann man v als Funktion von u ausdrücken und sowohl im ersten wie im zweiten Term der rechten Seite von (4) einführen. Erst dann ist die Konstruktion der Hamiltonschen Funktion fertig, die also nicht von v , sondern von u abhängt:

$$(5) \quad H = H(\dots, u).$$

Man kann leicht folgende Beziehung beweisen, die eine eigentümliche Reziprozität zu (3) darstellt:

$$(6) \quad v = \frac{\partial H}{\partial u}.$$

Wir betrachten nun eine beliebige Variation der Lagrangeschen Funktion L , die infolge einer Variation von v zustande kommt. Nach (4) läßt sich L in folgender Form ausdrücken:

$$(7) \quad L = uv - H(\dots, u).$$

Hier können wir u und v vorerst unabhängig voneinander variieren, müssen aber dann δu auf δv reduzieren, da ja u eine Funktion von v ist. Es zeigt sich nun, daß diese Reduktion

tatsächlich gar nicht erforderlich ist. Die Variation von L infolge Variation von u ist nämlich:

$$(8) \quad \delta u \left(v - \frac{\partial H}{\partial u} \right).$$

Da der Faktor von δu nach (6) verschwindet, ist es für das Resultat ganz gleichgültig, ob u als Funktion von v , oder als eine ganz unabhängige zu variierende Größe betrachtet wird.

Haben wir also das Variationsproblem, das Integral

$$(9) \quad I = \int_{x_1}^{x_2} L dx$$

zu einem Extremum zu machen (d. h. die erste Variation zum Verschwinden zu bringen), so können wir dieses Problem ohne jede Modifikation durch ein neues Problem ersetzen, in welchem das Integral

$$(10) \quad I = \int_{x_1}^{x_2} (u v - H) dx$$

zu einem Extremum werden soll durch unabhängige Variation von v und u .

Diese Erweiterung der Zahl der Veränderlichen kann nun dazu verwendet werden, ein gegebenes Variationsproblem weitgehend zu vereinfachen. Denken wir uns ein Variationsproblem n ter Ordnung gegeben, d. h. L soll eine zu variierende Funktion $y(x)$ und deren erste, zweite, ... n te Ableitungen (evtl. auch x selbst) enthalten:

$$(11) \quad L = L(x, y, y', \dots y^{(n)}).$$

Indem wir unser früheres v mit $y^{(n)}$ identifizieren und die Legendresche Transformation ausführen, haben wir nunmehr das neue Variationsintegral

$$(12) \quad I = \int_{x_1}^{x_2} [u y^{(n)} - H(x, y, \dots y^{(n-1)}, u)] dx,$$

wo außer y auch u variiert werden soll. Dieses Problem ist wohl auch noch von n ter Ordnung. Gegenüber dem ursprünglichen Problem aber hat es den großen Vorteil, daß die n te Ableitung der zu variierenden Funktion $y(x)$ in einer besonders einfachen Form, nämlich rein linear auftritt, während das ursprüngliche Problem $y^{(n)}$ in einem beliebig komplizierten funktionalen Zusammenhang enthalten hat.

Nun kann das neue Problem sofort von n auf $n - 1$ reduziert werden durch eine partielle Integration, die wir im ersten Term vornehmen:

$$(13) \quad \int_{x_1}^{x_2} u y^{(n)} dx = [u y^{(n-1)}]_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} u' y^{(n-1)} dx.$$

Das ursprüngliche Problem n ter Ordnung ist also nunmehr ersetzt durch ein Problem $(n - 1)$ ter Ordnung, mit dem Variationsintegral:

$$(14) \quad I = \int_{x_1}^{x_2} [-u' y^{(n-1)} - H(x, y, \dots, y^{(n-1)}, u)] dx.$$

Nun betrachten wir den Integranden dieses neuen Problems als Lagrangesche Funktion L und wiederholen das Verfahren mit Rücksicht auf $y^{(n-1)}$. Auf diese Weise reduzieren wir das Problem weiter und weiter, wobei die Zahl der Freiheitsgrade dauernd zunimmt, die Ordnung der Differentiationen dauernd abnimmt. Nach $n - 1$ Schritten haben wir ein Variationsproblem, das nunmehr n zu variierende Funktionen (n Freiheitsgrade) besitzt, jedoch keine höheren Ableitungen als *erster* Ordnung enthält.

Hat das ursprüngliche Problem n ter Ordnung mehr als einen Freiheitsgrad, so können die entsprechenden Umformungen für alle Freiheitsgrade simultan durchgeführt werden, so daß nach $n - 1$ Schritten die Reduktion auf bloß erste Ableitungen wieder gelungen ist.

Wir können also ein beliebiges Variationsproblem der einzigen unabhängigen Variablen x , was immer die Ordnung des Problems und die Zahl der Variablen sein mag, auf die Betrachtung eines speziellen Variationsproblems reduzieren, dessen Lagrangesche Funktion nur eine beliebige Zahl von Funktionen q_1, q_2, \dots, q_n und deren erste Ableitungen $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n$ enthält, jedoch keine höheren Ableitungen:

$$(15) \quad L = L(x; q_1, q_2, \dots, q_n; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n).$$

Auch diesmal kann noch die Legendresche Transformation mit Erfolg angewendet werden, obwohl eine weitere Reduktion in der Ordnung der Differentiation nicht mehr zu erhoffen ist. Wir führen die n neuen Veränderlichen

$$(16) \quad p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k},$$

die sogenannten „konjugierten Impulse“, ein und konstruieren die Hamiltonsche Funktion

$$(17) \quad H = H(x; q_k, p_k)$$

auf Grund der Definition

$$(18) \quad H = \sum p_k \dot{q}_k - L,$$

wobei der allgemeinen Vorschrift entsprechend die \dot{q}_k mit Hilfe von (16) als Funktionen der p_k ausgedrückt werden müssen. Nunmehr erhalten wir das Variationsintegral:

$$(19) \quad I = \int_{x_1}^{x_2} \left[\sum p_k \dot{q}_k - H(x; q_k, p_k) \right] dx,$$

das dadurch ausgezeichnet ist, daß die ersten Ableitungen im Integranden in besonders einfacher Weise vertreten sind, nämlich bloß *linear* vorkommen. Damit haben wir ein beliebiges Variationsproblem auf die Untersuchung eines ganz speziellen *Grundtypus* zurückgeführt, der keiner weiteren Vereinfachung mehr bedarf. Alle nur denkbaren Variationsprobleme sind in der Lösung des speziellen Variationsproblems mit dem „kanonischen Integral“ (19) enthalten. Die Verschiedenheit der Probleme liegt nur noch in der Zahl $2n$ der kanonischen Veränderlichen und in der Struktur der Hamiltonschen Funktion.

Wir sehen, daß auf Grund von sukzessiven Transformationen, die bloß Differentiationen und Eliminationen verlangen, eine weitgehende *Uniformisierung* aller Variationsprobleme durchgeführt werden kann¹⁾. Das gegebene Variationsintegral, dessen Integrand ursprünglich beliebig hohe Ableitungen von beliebig vielen Funktionen in beliebiger funktionaler Abhängigkeit enthält, läßt sich immer auf die kanonische Form (19) reduzieren, in der keine höheren als *erste* Ableitungen vorkommen und auch diese nur *linear* in der normierten Gestalt

$$(20) \quad \sum p_k \dot{q}_k$$

vertreten sind²⁾.

1) *Anm. bei der Korrektur.* Ich verdanke einer Korrespondenz mit Prof. E. Hellinger (Frankfurt a. M.) die freundliche Mitteilung, daß Hilbert in seinen Vorlesungen über Variationsrechnung auf die Bedeutung der kanonischen Gleichungen als Normalisierung aller Variationsprobleme schon seit langem hingewiesen hat, so daß diese Tatsache in die mathematische Literatur hinlänglich übergegangen ist. Wenn dieses einleitende Kapitel demnach im wesentlichen als *Referat* zu betrachten ist, so dürfte seine Vorausschickung dennoch nicht überflüssig sein. Verf. geht wohl kaum fehl in der Vermutung, daß so wie ihm auch vielen anderen theoretischen Physikern diese fundamentalen Zusammenhänge nicht bekannt gewesen sind.

2) Das Summenzeichen über gleiche Indizes soll dem neueren Gebrauch entsprechend im folgenden weggelassen werden. Über gleiche Indizes ist also automatisch zu summieren.

Die Lösung dieses speziellen Variationsproblems wird durch die kanonischen Gl. (1) geleistet, deren Bedeutung somit darin liegt, daß sie die *Normalform aller aus Variationsproblemen entstandenen Differentialgleichungen* repräsentieren¹⁾. Da die Gleichungen der Mechanik aus einem obersten Variationsproblem ableitbar sind, muß die Normalform der mechanischen Gleichungen auch die kanonische Form sein, obwohl damit durchaus nur eine *spezielle* Anwendung dieses fundamentalen Gleichungssystems vorliegt, das seinem Wesen nach gar nicht in die Mechanik, sondern in die Variationsrechnung gehört²⁾.

2. Lineare kanonische Gleichungen.

Die Hamiltonsche Funktion als quadratische Form der q und p

Wir wollen uns für die folgende Untersuchung auf einen besonders wichtigen *Spezialfall* der kanonischen Gleichungen beschränken: dieselben sollen in den dynamischen Koordinaten q_k, p_k *linear* sein. Dies ist der Fall, wenn die Hamiltonsche Funktion $H(q_k, p_k)$ eine *homogene quadratische Form* der Veränderlichen q_k, p_k ist, wobei die Koeffizienten der Form im allgemeinen Funktionen von x sein können. Es sind insbesondere *zwei* Arten von fundamentalen Problemen, die auf solche kanonischen Gleichungen führen.

A. *Störungsprobleme der Mechanik und Astronomie.* Für ein beliebiges mechanisches Problem trifft es im allgemeinen keineswegs zu, daß die Hamiltonsche Funktion die Variablen nur quadratisch enthalten würde. Wohl aber haben alle *Störungsprobleme* eine solche Struktur. Denken wir uns, daß wir schon im Besitz der Lösung eines mechanischen Problems sind und danach fragen, wie sich diese Lösung *modifiziert* infolge einer schwachen Änderung der Anfangsbedingungen, oder

1) Die Möglichkeit, auch höhere Variationsprobleme auf die kanonische Form zu reduzieren, wird erwähnt in E. T. Whittaker, *Analytische Dynamik* (Springer, 1924) S. 232, auf Grund der Arbeiten von M. Ostrogradski (1850), jedoch ohne Angabe der oben ausgeführten allgemeinen Reduktionsmethode.

2) Diesem Umstand dürfte es zuzuschreiben sein, daß die kanonischen Gleichungen Hamiltons in modifizierter Interpretation auch für die moderne Wellenmechanik fundamental sind. Weit über den Rahmen der eigentlichen Mechanik hinaus scheint die *ganze Natur* von Variationsproblemen beherrscht. Es fallen darum *sämtliche* Differentialgleichungen der Physik in den Rahmen der kanonischen Gleichungen, die somit das umfassendste Gleichungssystem der mathematischen Physik darstellen. In einer früheren Arbeit (Ztschr. f. Phys. 81. S. 703. 1933; 85. S. 107. 1933) hatte Verf. versucht zu zeigen, daß die Maxwellschen Gleichungen, wie auch die Diracschen Gleichungen des Elektrons als Hamiltonsche kanonische Gleichungen aufgefaßt werden können.

infolge einer schwachen störenden Kraft. Hier liegt ein Störungsproblem vor, das auf lineare kanonische Gleichungen führt.

Setzen wir nämlich die Koordinaten des gestörten Problems in der Form

$$q_k + \varepsilon \bar{q}_k, \quad p_k + \varepsilon \bar{p}_k$$

an, so läßt sich die Hamiltonsche Funktion unter Vernachlässigung von Gliedern höherer als zweiter Ordnung folgendermaßen schreiben:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} H &= H(q_k, p_k) + \varepsilon \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} \bar{q}_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} \bar{p}_k \right) + \varepsilon^2 \bar{H}(\bar{q}_k, \bar{p}_k) \\ &+ \varepsilon H_1(q_k, p_k) + \varepsilon^2 \left(\frac{\partial H_1}{\partial q_k} \bar{q}_k + \frac{\partial H_1}{\partial p_k} \bar{p}_k \right). \end{aligned} \right.$$

Dabei haben wir die Hamiltonsche Funktion der störenden Kraft — falls eine solche vorhanden ist — mit $\varepsilon H_1(q_k, p_k)$ eingeführt. Ferner hat $\bar{H}(\bar{q}_k, \bar{p}_k)$ folgende Bedeutung:

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} \bar{H}(\bar{q}_k, \bar{p}_k) &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial q_k} \bar{q}_i \bar{q}_k + \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial p_k} \bar{p}_i \bar{p}_k \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_k} \bar{q}_i \bar{p}_k \right). \end{aligned} \right.$$

Dieses \bar{H} ist nun in der Tat eine homogene quadratische Form der Veränderlichen \bar{q}_k, \bar{p}_k mit Koeffizienten, die Funktionen von x sind, da für q_k, p_k ihre aus der Lösung des dynamischen Problems bekannten Werte einzusetzen sind.

Bilden wir nun das kanonische Integral (19) für das gestörte Problem und berücksichtigen, daß q_k, p_k die kanonischen Gl. (1) befriedigen, so erkennen wir leicht, daß sich die Glieder erster Ordnung wegheben, bzw. auf eine vollständige Ableitung reduzieren, was für die Variation ohne Belang ist. Die Glieder zweiter Ordnung ergeben für \bar{q}_k, \bar{p}_k folgende Differentialgleichungen:

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} \dot{\bar{q}}_k - \frac{\partial \bar{H}}{\partial \bar{p}_k} &= \frac{\partial H_1}{\partial p_k} \\ -\dot{\bar{p}}_k - \frac{\partial H}{\partial \bar{q}_k} &= \frac{\partial H_1}{\partial q_k}. \end{aligned} \right.$$

Ist keine störende Kraft vorhanden (also $H_1 = 0$), so haben wir die kanonischen Gl. (1) vor uns mit der Hamiltonschen Funktion (22). Die störende Kraft modifiziert das System insofern, als nunmehr an Stelle der *homogenen* Differentialgleichungen die *inhomogenen* Gleichungen mit gegebener rechten Seite treten. Das Transformationsverfahren, das wir entwickeln werden, läßt die inhomogenen kanonischen Gleichungen mit derselben Leichtigkeit lösen, wie die homogenen.

B. *Selbstadjungierte Differentialgleichungen.* Unter den linearen Differentialgleichungen bilden die *selbstadjungierten* Gleichungen eine besonders wichtige Klasse von Differentialgleichungen, die in der mathematischen Physik fast ausschließlich zur Anwendung kommen. Sie sind dadurch ausgezeichnet, daß sie aus einem *Variationsprinzip* ableitbar sind. Es sei

$$(25) \quad D(\varphi) = 0$$

eine selbstadjungierte Differentialgleichung $2n$ ter Ordnung. Dann bilden wir das Variationsintegral

$$(26) \quad I = \frac{1}{2} \int_{x_1}^{x_2} \varphi D(\varphi) dx.$$

Die Gl. (25) kann als Lösung dieses Variationsproblems aufgefaßt werden. Nun formen wir im Integranden alle Glieder durch partielle Integration sukzessive um, die höhere als n te Ableitungen enthalten. Die Ordnung der Differentiation fällt dabei im zweiten Faktor und steigt im ersten, kommt aber nicht über n . So entsteht eine neue Lagrangesche Funktion, die nur von n ter Ordnung ist. Nun reduzieren wir nach dem in Kap. 1 skizzierten allgemeinen Verfahren das Problem auf die kanonische Form, wobei n Paare von kanonischen Gleichungen entstehen. Die Hamiltonsche Funktion des resultierenden Systems ist eine quadratische Form der $2n$ Variablen q_k, p_k mit Koeffizienten, die Funktionen von x sind. Ganz ähnlich läßt sich die Reduktion vornehmen, wenn ein System von selbstadjungierten Gleichungen vorliegt, dessen Ordnung nun nicht mehr notwendigerweise gerade zu sein braucht. So sind z. B. im Falle der Diracschen Gleichung des Elektrons nach der Separierung in einzelne Koordinaten jeweils *zwei* simultane Differentialgleichungen *erster* Ordnung vorhanden, an Stelle *einer* Differentialgleichung *zweiter* Ordnung, wie in Schrödingers Theorie¹⁾. Das zugehörige Hamiltonsche System mit einem einzigen Paare p, q -Variablen läßt sich unmittelbar konstruieren.

Soll an Stelle der homogenen Differentialgleichung (25) die inhomogene Gleichung

$$(27) \quad D(\varphi) = \varrho$$

1) Vgl. z. B. H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2. Aufl. (Hirzel, Leipzig 1931), S. 204.

gelöst werden, wo ρ eine gegebene Funktion von x ist, so ist das Problem nach Ausführung der Reduktion ganz ähnlich wie beim mechanischen Störungsproblem mit gegebener störender Kraft: die kanonischen Gl. (24) haben auf der rechten Seite nicht mehr durchgängig Null. Allerdings tritt jetzt nur in einer *einzig*en der Gleichungen rechts an Stelle von Null eine gegebene Größe.

3. Lineare kanonische Transformationen

Eine direkte Integration der kanonischen Gleichungen wird nur in seltenen Fällen gelingen. Das ist nur möglich, wenn die Hamiltonsche Funktion von besonders einfacher Beschaffenheit ist. Im allgemeinen Falle werden wir trachten, vorerst solche Koordinaten einzuführen, die dem Problem besonders angepaßt sind, was sich darin äußert, daß im neuen System die Hamiltonsche Funktion so weit vereinfacht wird, daß eine direkte Integration erfolgen kann. Naturgemäß wollen wir die schon erreichte Normalform unserer Gleichungen nicht wieder verlieren. Es kommen also nur solche Transformationen in Frage, die die kanonischen Gleichungen invariant lassen. Solche Transformationen werden „kanonisch“ genannt. Bekannt ist die klassische Methode Jacobis, eine solche kanonische Transformation aufzusuchen, bei der die Hamiltonsche Funktion selbst als eine der neuen Variablen figuriert. Diese Methode ersetzt die Lösung der kanonischen Gleichungen durch die Lösung einer partiellen Differentialgleichung. Für die besondere Gruppe *linearer* kanonischer Gleichungen jedoch läßt sich eine Transformationstheorie entwickeln, die dem speziellen Charakter dieser Gleichungen bei weitem angepaßter ist. Dies soll im folgenden geschehen.

Wir wollen nämlich außer dem kanonischen auch den *linearen* Charakter unserer Gleichungen bewahren und darum bloß lineare Operationen ausführen. Der Übergang von den ursprünglichen q_k, p_k -Koordinaten zu den neuen Koordinaten Q_k, P_k soll also durch eine *lineare* Transformation geschehen. Eine solche Transformation läßt sich durch eine *Matrix* charakterisieren, die in unserem Falle $2n$ Reihen und ebensoviel Spalten haben wird. Schreiben wir die Transformation so hin, daß der Reihe nach $q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n$ untereinander kommen, während in jeder horizontalen Zeile die Reihenfolge der neuen Koordinaten $Q_1 \dots Q_n, P_1 \dots P_n$ sei, so entsteht ein Matrizen-schema, das in leicht verständlicher Schreibweise folgendermaßen charakterisiert werden kann:

$$(28) \quad \begin{array}{c|c|c} & Q & P \\ \hline q & A & B \\ \hline p & C & D \end{array}.$$

A, B, C, D bedeuten hier *Matrizen*. Wir fragen nach den Bedingungen, denen diese Matrizen zu genügen haben, damit die Transformation kanonisch wird.

Jede Transformationstheorie ist durch eine *Invariante* beherrscht, die bei der Transformation unverändert bleibt. So ist z. B. die Invariante der orthogonalen Transformationen, die mit unseren linearen kanonischen Transformationen in naher Beziehung stehen, die quadratische Form $\sum q_k^2$, an deren Stelle auch die Differentialformen $\sum q_k dq_k$ oder $\sum dq_k^2$ treten können. Die Invariante der *kanonischen* Transformationen läßt sich *nur* als Differentialform angeben. Sie wird in der Literatur vielfach als „bilineare Kovariante“ bezeichnet¹⁾. Sie hat folgende Beschaffenheit:

$$(29) \quad d' p_k d'' q_k - d' q_k d'' p_k.$$

d' und d'' bedeuten hier zwei voneinander gänzlich unabhängige infinitesimale Verschiebungen. Im Spezialfall *linearer* kanonischer Transformationen transformieren sich die Differentiale wie die Größen selbst. In diesem Falle kann die *bilineare* Differentialform auch durch die *lineare* Differentialform

$$(30) \quad p_k dq_k - q_k dp_k$$

ersetzt werden. Diese Form ist die fundamentale Invariante linearer kanonischer Transformationen. Mit Rücksicht auf diese Invariante schreiben wir zweckmäßigerweise auch das kanonische Integral (19) in einer etwas geänderten Form, in der die p und q eine gleichberechtigte Rolle spielen:

$$(31) \quad I = \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{1}{2} (p_k dq_k - q_k dp_k) - H dt \right].$$

Diese Form entsteht, wenn der Integrand (19) durch die vollständige Ableitung $-\frac{1}{2}(p_k q_k)'$ ergänzt wird, was für die Vari-

1) Vgl. E. T. Whittaker, a. a. O., S. 316.

ation ohne Belang ist. In dieser Schreibweise erkennt man unmittelbar, daß die Invarianz der Differentialform (30) auch für die Invarianz der kanonischen Gleichungen sorgt.

Aus der Forderung der Invarianz der Differentialform (30) läßt sich für die durch das Schema (28) charakterisierte lineare Transformation folgende Matrizengleichung ableiten als notwendige und hinreichende Bedingung einer kanonischen Transformation:

$$(32) \quad \begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \bar{D} & -\bar{B} \\ -\bar{C} & \bar{A} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}.$$

Unter geeigneten Bedingungen können die vier Matrizen A, B, C, D , die voneinander unabhängig sind, auf zwei komplexe Matrizen zurückgeführt werden. Wir können nämlich an Stelle der reellen q_k, p_k komplexe Koordinaten einführen auf Grund folgender Transformation, die kanonisch ist:

$$(33) \quad \begin{cases} \bar{q}_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_k - i p_k), \\ \bar{p}_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(-i q_k + p_k). \end{cases}$$

Desgleichen können wir mit den Q_k, P_k vorgehen. Die so eingeführten komplexen Koordinaten können als „selbstkonjugiert“ bezeichnet werden, da die konjugierten q und p in folgender einfacher Beziehung zueinander stehen:

$$(34) \quad \bar{p}_k = -i \bar{q}_k^*$$

(Stern bedeutet: konjugiert komplex). Unter Verwendung selbstkonjugierter Koordinaten vereinfacht sich das Schema (28) wie folgt:

$$(35) \quad \begin{vmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{vmatrix}.$$

Tritt nun speziell noch Separierung der q und p ein, indem die q_k nur unter sich und auch die p_k nur unter sich transformieren, so ist $B = 0$ und die Bedingung (32) reduziert sich auf die einzige Gleichung:

$$(36) \quad A \tilde{A}^* = 1.$$

Damit sind wir bei den orthogonalen, bzw. „unitären“ Transformationen angelangt, die sich somit als Untergruppe innerhalb der allgemeinen Gruppe der linearen kanonischen Transformationen erweisen¹⁾.

Die orthogonalen Transformationen lassen sich auch *vektoriell* charakterisieren, indem je eine Spalte der orthogonalen Matrix zu einem Vektor zusammengefaßt wird. Die Orthogonalität dieses Vektorsystems ist durch die Vektorgleichung

$$(37) \quad (U_i U_k) = \delta_{ik}$$

ausgedrückt. Ähnlich können wir mit dem Matrizenschema (28) vorgehen, nur daß hier jeweils Vektorpaare an Stelle einfacher Vektoren treten und die Zahl dieser Vektorpaare $2n$ an Stelle von n ist. Das Schema dieser Vektorpaare kann zweckmäßigerweise folgendermaßen geschrieben werden:

$$(38) \quad \begin{array}{c|cccc|cccc} & Q_1 & Q_2 & \dots & Q_n & P_1 & P_2 & \dots & P_n \\ \hline q & U_1 & U_2 & \dots & U_n & U_{\bar{1}} & U_{\bar{2}} & \dots & U_{\bar{n}} \\ \hline p & V_1 & V_2 & \dots & V_n & V_{\bar{1}} & V_{\bar{2}} & \dots & V_{\bar{n}} \end{array}.$$

An Stelle der Orthogonalitätsbedingung (37) tritt dann folgende allgemeinere Bedingung als Ausdruck eines *kanonischen Vektorsystems*:

$$(39) \quad (U_i V_k) - (V_i U_k) = \delta_{i\bar{k}}.$$

1) Dieser speziellen Gruppe von kanonischen Transformationen kommt — insbesondere in Hinblick auf die Wellenmechanik — folgende besondere Bedeutung zu. In jedem Bezugssystem, das aus dem Hauptachsensystem durch orthogonale Transformation hervorgeht, erscheint die Hamiltonsche Funktion als *reine Hermitesche Form* der (komplexen) Veränderlichen q_k . Das hat zur Folge, daß die beiden Gruppen der Hamiltonschen Gleichungen in zwei separate, unabhängige Gleichungssysteme auseinanderfallen, so daß die erste Gruppe schon *in sich* ein abgeschlossenes System bildet. Die Maxwellischen wie auch die Diracschen Gleichungen entspringen einem solchen rein Hermiteschen Wirkungsprinzip. Tatsächlich kann man diese Gleichungssysteme aus dem Hauptachsensystem durch Verwendung bloßer orthogonaler Transformationen ableiten. Dieser Zusammenhang war dem Verf. bei Abfassung seiner früheren Arbeit noch nicht klar gewesen. Er hat dort den Hermiteschen Charakter des Wirkungsprinzips als *leitende Forderung* eingeführt, um die Selbstadjungiertheit der Gleichungen zu erzeugen.

Die Indizes i, k können hier alle Werte von 1 bis n und $\bar{1}$ bis \bar{n} durchlaufen. Das Symbol δ_{ik} ist wie üblich gleich 0, falls i von k verschieden, ferner im Falle k gleich i : +1 für ungestrichene, -1 für gestrichene Indizes. (Für die Überstreichung der Indizes soll die Vorschrift gelten: $\bar{\bar{k}} = k$).

4. Die kanonische Hauptachsentransformation

In voller Analogie zur Hauptachsentransformation quadratischer Formen auf Grund orthogonaler Transformationen kann die quadratische Form der Hamiltonschen Funktion $H(q_k, p_k)$ auf Grund von kanonischen Transformationen in eine *Hauptachsenform* übergeführt werden. Die Hauptachsen einer quadratischen Form sind durch ein Extremumproblem bestimmt¹⁾. Ganz ähnlich kann man zu den Hauptachsen der Hamiltonschen Funktion gelangen.

In der üblichen Theorie suchen wir den Extremalwert der quadratischen Form unter der Nebenbedingung, daß

$$(40) \quad \sum q_k^2 = 1$$

sei. Diese Nebenbedingung ist invariant gegenüber *orthogonalen* Transformationen. In unserem Falle muß an ihre Stelle eine Bedingung treten, die einen invarianten Sinn hat gegenüber *kanonischen* Transformationen. Da die Invariante der kanonischen Transformationen nur als Differentialform angebar ist, tritt die Nebenbedingung in „nicht-holonomer“-Form auf: Wir suchen das Extremum der Hamiltonschen Funktion $H(q_k, p_k)$ unter der Nebenbedingung, daß nur solche Variationen in Frage kommen sollen, für die

$$(41) \quad p_k \delta q_k - q_k \delta p_k = 0$$

ist. Die geniale Methode des „Lagrangeschen Multiplikators“, die auch im gewöhnlichen Hauptachsenproblem angewandt wird, ist unabhängig davon, ob die Nebenbedingung in holonom oder nicht-holonomer Form gegeben ist. Wir erhalten also als Lösung unserer Extremalaufgabe folgende Bedingungengleichungen:

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda q_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \\ -\lambda p_k = \frac{\partial H}{\partial q_k} \end{array} \right.$$

1) Zur Transformationstheorie quadratischer Formen vgl. z. B. Courant - Hilbert, Methoden der mathem. Physik I, 2. Aufl. Springer 1932, S. 19.

Nun hat die Hamiltonsche Funktion als quadratische Form der Veränderlichen folgende allgemeine Gestalt:

$$(43) \quad H(q_k, p_k) = \frac{1}{2} a_{ik} p_i p_k + \frac{1}{2} b_{ik} q_i q_k + c_{ik} p_i q_k,$$

wo die Matrizen a und b symmetrisch sind:

$$(44) \quad \begin{cases} a = \bar{a} \\ b = \bar{b} \end{cases},$$

während die Matrix c beliebig sein kann¹⁾. Nach (42) sind die Gleichungen für die Lösung des Extremalproblems:

$$(46) \quad \begin{cases} c_{ka} q_a + a_{ka} p_a = \lambda q_k, \\ b_{ka} q_a + c_{ak} p_a = -\lambda p_k. \end{cases}$$

Der unbestimmte Faktor λ bestimmt sich — ganz ähnlich wie im gewöhnlichen Hauptachsenproblem — aus einer charakteristischen Gleichung, die jedoch hier folgende Struktur hat:

$$(47) \quad \begin{vmatrix} c - \lambda \cdot I & a \\ b & \bar{c} + \lambda \cdot I \end{vmatrix} = 0.$$

Dies ist eine algebraische Gleichung $2n$ ter Ordnung für λ . Die Beschaffenheit der Wurzeln dieser Gleichung weist einige charakteristische Unterschiede auf im Vergleich mit den Wurzeln der gewöhnlichen charakteristischen Gleichung. Vor allem kann man über die Realität der Wurzeln nichts allgemeines aussagen: dieselben können reell, imaginär und auch komplex sein. (Die Wurzeln der gewöhnlichen Laplaceschen Gleichung sind bekanntlich immer reell.) Auch die Eigenschaft der λ -Wurzeln geht verloren, den *Extremalwert* der quadratischen Form darzustellen. Dieser Extremalwert ist nämlich in unserem Falle Null:

$$(48) \quad H = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial H}{\partial q_k} q_k + \frac{\partial H}{\partial p_k} p_k \right) = 0,$$

1) Arbeitet man mit den komplexen selbstkonjugierten Koordinaten (33), so werden die Koeffizienten der Form (43) komplex und die Realität der Hamiltonschen Funktion fordert folgende weitere Beziehungen:

$$(45) \quad \begin{cases} b = -a^* \\ c = -\bar{c}^* \end{cases}.$$

wie die Berücksichtigung der Bedingungen (42) unmittelbar ergibt. Hingegen gilt auch jetzt, daß die Wurzeln der charakteristischen Gl. (47) *invariant sind gegenüber kanonischen Transformationen* ebenso, wie die Wurzeln der Laplaceschen Gleichung invariant sind gegenüber orthogonalen Transformationen.

Eine fundamentale Eigenschaft der λ -Wurzeln erkennt man, wenn man eine Transposition der Matrix (47) vornimmt und die Reihenfolge der vier Felder 1, 2, 3, 4 in 4, 3, 2, 1 umordnet. Wir sehen dann, daß mit jedem λ auch $-\lambda$ eine Lösung der Gleichung ist. *Die charakteristische Gleichung für λ reduziert sich also zu einer Gleichung nter Ordnung für λ^2 .*

Zu jeder Wurzel der Gl. (47) gehört eine bestimmte Lösung des Extremalproblems. Diese Lösung kann zu einem Achsenpaar U, V zusammengefaßt werden, indem man die Werte (q_1, q_2, \dots, q_n) bzw. (p_1, p_2, \dots, p_n) als Komponenten je eines Vektors betrachtet. Die resultierenden $2n$ Achsenpaare ordnen wir nach folgendem Schema an:

$$(49) \quad \begin{array}{cccc|cccc} \lambda_1 & \lambda_2 & . & . & \lambda_n & -\lambda_1 & -\lambda_2 & . & . & -\lambda_n \\ U_1 & U_2 & . & . & U_n & U_{\bar{1}} & U_{\bar{2}} & . & . & U_{\bar{n}} \\ V_1 & V_2 & . & . & V_n & V_{\bar{1}} & V_{\bar{2}} & . & . & V_{\bar{n}} \end{array}$$

Die zu $\pm \lambda$ gehörenden zwei Lösungen bezeichnen wir zweckmäßigerweise als „konjugiert“.

Infolge der Linearität der bestimmenden Gleichungen bleibt jedes Achsenpaar U_k, V_k mit einem unbestimmten Faktor behaftet. Diese Unbestimmtheit wird teilweise aufgehoben, indem wir folgende Normierung verlangen:

$$(50) \quad (U_k V_{\bar{k}}) - (V_k U_{\bar{k}}) = 1.$$

Auch hierbei bleibt allerdings noch die Hälfte der Hauptachsen mit einem unbestimmten Faktor behaftet.

In vielen für die Anwendung wichtigen Fällen sind die Koeffizienten der Hamiltonschen Funktion so beschaffen, daß sich sämtliche Wurzeln der charakteristischen Gl. (47) als *rein imaginär* ergeben. In diesem Spezialfall vereinfacht sich das Schema (49) folgendermaßen¹⁾:

1) Man zeigt leicht an Hand der Gl. (42), daß die Verwandlung von i zu $-i$ die Lösung für λ^* (also in unserem Falle $-\lambda$) ergibt. Die Multiplikation mit dem Faktor i ist erforderlich, um die Normierung (50) zu ermöglichen, da sonst die linke Seite dieser Gleichung *rein imaginär* würde.

$$(51) \quad \begin{array}{cccc|cccc} \lambda_1 & \lambda_2 & . & . & \lambda_n & -\lambda_1 & -\lambda_2 & . & . & -\lambda_n \\ U_1 & U_2 & . & . & U_n & iU_1^* & iU_2^* & . & . & iU_n^* \\ V_1 & V_2 & . & . & V_n & iV_1^* & iV_2^* & . & . & iV_n^* \end{array}$$

Die Normierung (50) verlangt jetzt:

$$(52) \quad i(U_k V_k^* - V_k U_k^*) = 1$$

(k ist hier kein Summationsindex!). Hierbei bleibt in jedem Achsenpaar ein Phasenfaktor $e^{i\alpha_k}$ unbestimmt. In dieser Form erscheint hier die in der Quantenmechanik wohlbekannte Tatsache, daß jeder Quantenzustand mit einem unbestimmten Phasenfaktor versehen ist¹⁾.

Bemerkenswert ist, daß durch die Normierung (52) auch entschieden wird, welche von den beiden $\pm \lambda$ -Wurzeln in die erste und welche in die zweite Gruppe gehören soll. Die linke Seite von (52) erweist sich als *wesentlich positiv oder negativ* und kehrt ihr Vorzeichen um bei Vertauschung von $+$ und $-\lambda$. Es gibt also *eine und nur eine* Reihenfolge $\lambda_k, -\lambda_k$, für welche die Normierung auf $+1$ möglich ist.

Ganz analog wie man in der gewöhnlichen Theorie der quadratischen Formen die Orthogonalität der Hauptachsen beweist, kann hier der *kanonische* Charakter der durch die Gl. (42) bzw. (46) bestimmten Hauptachsen bewiesen werden. Wir betrachten zwei verschiedene Lösungen der Hauptachsengleichungen; die eine: q_k, p_k soll zur charakteristischen Wurzel λ gehören, die andere: \bar{q}_k, \bar{p}_k zur charakteristischen Wurzel $\bar{\lambda}$. Wir multiplizieren die erste Gleichung von (42) mit \bar{p}_k , die zweite mit \bar{q}_k und addieren. Dann entsteht rechts die Bilinearform

$$(53) \quad \frac{\partial H}{\partial p_k} \bar{p}_k + \frac{\partial H}{\partial q_k} \bar{q}_k,$$

die symmetrisch ist in den gestrichenen und ungestrichenen Größen. Führen wir den analogen Prozeß unter Vertauschung der beiden Lösungen durch und bilden die Differenz, so ergibt sich:

$$(54) \quad (\lambda + \bar{\lambda})(q_k \bar{p}_k - p_k \bar{q}_k) = 0.$$

Mit der einzigen Ausnahme $\bar{\lambda} = -\lambda$ muß der *zweite* Faktor verschwinden. Unter Berücksichtigung unserer Bezeich-

1) Vgl. Born-Heisenberg-Jordan, *Ztschr. f. Phys.* **35**, S. 578. 1926. Die verschiedenen Quantenzustände entsprechen den verschiedenen Hauptachsen der Hamiltonschen Funktion im Hilbertschen Funktionenraum.

nungen (49) läßt sich diese Bedingung vektoriell folgendermaßen schreiben:

$$(55) \quad (U_i V_j) - (V_i U_j) = 0 \quad (k \neq i).$$

Für $k = i$ tritt die schon früher eingeführte Normierungsbedingung (50) in Kraft.

Die Gl. (55) in Gemeinschaft mit der Normierung (50) drückt die charakteristische Eigenschaft *kanonischer Vektorsysteme* aus, wie der Vergleich mit (39) zeigt. Die $2n$ Hauptachsen (49), die wir als Lösung unseres Extremalproblems erhalten haben, zeichnen also ein *kanonisches Koordinatensystem* aus.

Wir können somit an Stelle der bisherigen q_k, p_k dem Schema (38) entsprechend ein neues kanonisches Koordinatensystem Q_k, P_k einführen, dessen Koordinatenachsen die Hauptachsen der Hamiltonschen Funktion sind. In dem neuen System nimmt die Hamiltonsche Funktion eine bemerkenswerte einfache Gestalt an, die wir als *Normalform* oder *Hauptachsenform* bezeichnen können. Stellen wir nämlich auch im neuen System das Extremalproblem auf, so ist dessen Lösung a priori gewiß. Die Matrix der Lösung wird zur Einheitsmatrix, da die Koordinatenachsen selbst zur Lösung werden. Die λ -Werte bleiben als Invariante erhalten. Setzen wir diese Lösung in (46) ein, so ergeben sich für das Koeffizientenschema der Hamiltonschen Funktion im neuen Bezugssystem folgende Bedingungen:

$$(56) \quad \begin{cases} a_{ik} = 0, & b_{ik} = 0, \\ c_{ik} = 0 \quad (i \neq k), & c_{ii} = \lambda_i. \end{cases}$$

Es erscheint also die Hamiltonsche Funktion im Hauptachsensystem auf eine Summe von n Gliedern reduziert:

$$(57) \quad H(Q_k, P_k) = \sum_{k=1}^n \lambda_k Q_k P_k.$$

Diese Form repräsentiert die Normalform der Hamiltonschen Funktion¹⁾ und tritt an Stelle der Form $\lambda_k q_k^2$, die in

1) Gelegentlich eines Vortrags in Rochester (N.-Y.) bin ich darauf hingewiesen worden, daß die Normalform (57) der Hamiltonschen Funktion schon durch G. D. Birkhoff, *Dynamical Systems* (Am. Math. Soc. 1927), S. 82, eingeführt und benutzt worden ist. Die allgemeinen Gesichtspunkte, Methoden und Resultate der vorliegenden Arbeit dürften jedoch als neu anzusprechen sein. Es ist anscheinend noch nicht bemerkt worden, daß die Theorie der linearen kanonischen Transformationen auf die Invarianz der Differentialform (30) — in Verbindung mit

der gewöhnlichen Reduktionstheorie quadratischer Formen die Hauptachsenform darstellt. Die Analogie wird noch augenscheinlicher, wenn wir uns auf den Spezialfall beschränken, daß alle charakteristischen Wurzeln λ_k rein imaginär sind, so daß wir setzen können:

$$(58) \quad \lambda_k = i \omega_k.$$

Die Koordinaten des Hauptachsensystems sind dann komplex und selbstkonjugiert, d. h. es gilt:

$$(59) \quad P_k = -i Q_k^*.$$

Die Normalform (57) erhält also die zur Form $\lambda_k q_k^2$ sehr analoge Gestalt:

$$(60) \quad \omega_k Q_k Q_k^*.$$

5. Erweiterung des Hauptachsenproblems und seine Lösung durch sukzessive Approximation

Wenn die Hamiltonsche Funktion auf die Normalform (57) reduziert ist, lassen sich die kanonischen Gleichungen unmittelbar integrieren. In diesem System vereinfachen sich nämlich die kanonischen Gleichungen wie folgt:

$$(61) \quad \begin{cases} \dot{q}_k - \lambda_k q_k = 0, \\ -\dot{p}_k - \lambda_k p_k = 0. \end{cases}$$

Das kanonische System zerfällt also in $2n$ voneinander unabhängige lineare Differentialgleichungen erster Ordnung, die unmittelbar integrierbar sind. Wir führen die folgenden n Quadraturen aus:

$$(62) \quad \tau_k(x) = \int \lambda_k(x) dx.$$

Die Lösung der kanonischen Gleichungen ist nun:

$$(63) \quad \begin{cases} q_k = C_k e^{\tau_k(x)}, \\ p_k = C_{\bar{k}} e^{-\tau_k(x)}. \end{cases}$$

mit den $2n$ willkürlichen Konstanten C_k und $C_{\bar{k}}$.

Da das Aufsuchen der Hauptachsen bloß die Lösung eines linearen Gleichungssystems verlangt, gewinnt man nach den bisherigen Entwicklungen den Eindruck, als ob die Lösung eines

der symmetrisierten Form (31) des kanonischen Integrals — aufgebaut werden muß und daß diese Transformationen eine Hauptachsentheorie quadratischer Formen entwickeln lassen, die von hoher ästhetischer Vollendung ist und der klassischen orthogonalen Hauptachsentheorie ebenbürtig zur Seite steht.

beliebigen linearen kanonischen Systems nach Ausführung eines rein algebraischen Transformationsprozesses¹⁾ auf n Quadraturen reduzierbar wäre. Das ist jedoch tatsächlich nur in dem einen Spezialfall so, wenn die Koeffizienten der Hamiltonschen Funktion von x unabhängig, also reine Konstanten sind. Dann werden auch die λ_k konstant und die Exponenten $\tau_k(x)$ sind direkt angebar:

$$(64) \quad \tau_k = \lambda_k x.$$

Im allgemeinen Falle aber ist die Situation darum verschieden, weil die Hamiltonsche Funktion *keine Invariante* einer kanonischen Transformation ist, falls die Koeffizienten der Transformation Funktionen von x sind. Dann geht nämlich der erste Term $\frac{1}{2}(p_k \dot{q}_k - q_k \dot{p}_k)$ des kanonischen Integranden nicht einfach in den entsprechenden Ausdruck des transformierten Systems über, sondern es kommt ein Zusatzglied hinzu, das (mit negativem Vorzeichen versehen) zur Hamiltonschen Funktion hinzugerechnet werden kann. Diese Änderung ΔH der Hamiltonschen Funktion ist in unserem Falle selbst wieder eine quadratische Form der Veränderlichen, so daß der allgemeine Charakter der Hamiltonschen Funktion auch im neuen System erhalten bleibt. Man kann leicht folgenden Ausdruck für die Änderung ΔH der Hamiltonschen Funktion ableiten:

$$(65) \quad \Delta H = \frac{1}{4} [(U_i \dot{V}_k) - (V_i \dot{U}_k) + (U_k \dot{V}_i) - (V_k \dot{U}_i)] Q_i Q_k.$$

Dabei durchlaufen die Indizes i und k alle Werte von 1 bis n und $\bar{1}$ bis \bar{n} , falls wir uns vereinbaren, die Variablen P_k mit $Q_{\bar{k}}$ zu bezeichnen.

In dem neuen Bezugssystem der Q_k, P_k ist die Hamiltonsche Funktion nicht mehr das ursprüngliche H , sondern

$$(66) \quad H_1 = H + \Delta H.$$

Die Reduktion auf die Normalform ist also nur *teilweise* gelungen. Denn wohl ist jetzt H auf die Normalform gebracht, aber dazu gesellt sich das nicht reduzierte ΔH . Dieses ΔH kann vielfach als *Korrektur* betrachtet werden gegenüber H , so daß auch seine Vernachlässigung schon eine brauchbare

1) Zur Unterscheidung von der nunmehr vorzunehmenden Erweiterung des Hauptachsproblems, das auf Differentialgleichungen führt, sei die im vorigen Kapitel behandelte Transformation, die bloß algebraische Operationen verlangt, als „algebraische Hauptachsentransformation“ bezeichnet.

Approximation liefert. In diesem Falle können also die Hauptachsen von H angenähert auch als Hauptachsen von H_1 angesehen werden. Ferner kann der Prozeß der algebraischen Hauptachsentransformation nunmehr für H_1 wiederholt werden, wobei eine neue Korrektionsgröße $\Delta_1 H$ sich einstellen wird, und so weiter. Auf diesem Wege kann man hoffen, die Hauptachsen des *resultierenden* H immer weitergehend zu approximieren. Dieser Prozeß ist aber mühsam und im allgemeinen nicht konvergent.

Bei weitem vorteilhafter ist es, von Anfang an die Hauptachsen der durch die Transformation *modifizierten* Hamiltonschen Funktion aufzusuchen. Es muß also H in eine Form kommen, die neben der Normalform (57) noch die Korrektur $-\Delta H$ enthält, damit die resultierende Hamiltonsche Funktion des *neuen* Bezugssystems, also $H + \Delta H$, in die Normalform gebracht wird. Zu diesem Zwecke modifizieren wir die Hauptachsengleichungen (46) wie folgt:

$$(67) \quad \begin{cases} c_{ka} q_a + a_{ka} p_a = \lambda q_k + \dot{q}_k, \\ b_{ka} q_a + c_{ak} p_a = -\lambda p_k - \dot{p}_k. \end{cases}$$

Jetzt sind also die Hauptachsen nicht mehr rein algebraisch, sondern durch *Differentialgleichungen* definiert. Die Methode, durch die wir die Gl. (54) abgeleitet haben, führt jetzt zu folgender Beziehung:

$$(68) \quad (\lambda + \bar{\lambda})(q_k \bar{p}_k - p_k \bar{q}_k) + (q_k \bar{p}_k - p_k \bar{q}_k)' = 0.$$

Diese Beziehung hat zur Folge, daß die Bedingung (55) unverändert für alle x -Werte erhalten bleibt, wenn sie nur für einen beliebigen *Anfangswert* $x = x_1$ bestanden hat. Dasselbe ist der Fall mit der Normierungsbedingung (50). Andererseits läßt die Differentialgleichung (67) die Anfangswerte von q_k, p_k frei. Wir können also für den Ausgangspunkt $x = x_1$ das Hauptachsenproblem rein algebraisch lösen und die kanonischen Bedingungen in diesem Punkte erfüllen. Dann sorgen die Gl. (67) dafür, daß der kanonische Charakter der Transformation auch für alle späteren x -Werte erhalten bleibt.

Die $2n$ Lösungen der Gl. (67) bestimmen also wieder ein kanonisches Koordinatensystem. Andererseits sorgen die Zusatzglieder $\dot{q}_k, -\dot{p}_k$ gerade für die gewünschte Korrektur, so daß nunmehr im neuen System die Hamiltonsche Funktion (66) auf die Hauptachsenform (57) reduziert wird¹⁾. Jetzt sind die

1) Zum Beweis schreiben wir den Integranden des kanonischen Integrals (31) in folgender Form:

$$\frac{1}{2} \left[p_k \left(\dot{q}_k - \frac{\partial H}{\partial p_k} \right) - q_k \left(\dot{p}_k + \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) \right]$$

kanonischen Gleichungen separiert und können im Sinne von (63) direkt integriert werden.

Nun scheint die Bestimmung der Hauptachsen auf Grund der Differentialgleichungen (67) keine einfachere Aufgabe zu sein, als die direkte Lösung der kanonischen Gleichungen. Dem ist aber nicht so. Wir können die Hauptachsengleichungen nach einem Störungsverfahren durch *sukzessive Integration* lösen und so die Koeffizienten der Hauptachsentransformation, wenn auch nicht exakt, so doch mit beliebiger Genauigkeit, bestimmen. Zu diesem Zwecke lösen wir das Hauptachsenproblem zuerst rein algebraisch und führen die entsprechende kanonische Transformation aus. In dem neuen System hat die Hamiltonsche Funktion die Form (57) plus einem ΔH , daß wir als Korrektur betrachten. Wir können also im neuen System die Hauptachsengleichungen in folgender Form ansetzen:

$$(69) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dot{q}_k + (\lambda - \lambda_k) q_k = - \frac{\partial \Delta H}{\partial p_k}, \\ \dot{p}_k + (\lambda + \lambda_k) p_k = \frac{\partial \Delta H}{\partial q_k}. \end{array} \right.$$

Diese Gleichungen können nach dem üblichen Störungsverfahren bequem durch sukzessive Integration gelöst werden. In „nullter Näherung“ vernachlässigen wir die rechte Seite und haben die *homogenen* Gleichungen zu lösen. Dieses gibt für die k te Hauptachse:

$$(70) \quad \lambda = \lambda_k, \quad q_k = 1,$$

alle übrigen q_k und $p_k = 0$. Analog für die \bar{k} te Hauptachse

$$(70') \quad \lambda = -\lambda_k, \quad p_k = 1,$$

alle übrigen p_k und $q_k = 0$. Die nullte Näherung fällt also mit dem rein algebraisch bestimmten Hauptachsenproblem zusammen. Nun führen wir rechts die so erhaltenen Werte ein und integrieren die inhomogenen Gleichungen, was infolge der Separation auf direkte Quadraturen führt. Die Wiederholung desselben Verfahrens ergibt ebenso die zweite, dritte und alle höheren Näherungen. Eine Modifikation von λ ist dabei nicht erforderlich. Die rein algebraisch gewonnenen

und führen vorerst bloß im *zweiten* Faktor beider Terme die Transformation auf die neuen Q_k, P_k durch. Infolge der Bedingungen (67) resultiert ein einfacher Ausdruck. Berücksichtigen wir noch die *reziproke* Transformation, die sich auf Grund der Gl. (32) explizite angeben läßt, so folgt unmittelbar das gewünschte Resultat.

charakteristischen Wurzeln können also auch für die endgültige Normalform beibehalten werden.

Die Gefahr jedes Störungsverfahrens besteht darin, daß die Störungsglieder zu sehr anwachsen und die Konvergenz gefährden. Dem kann aber durch eine kanonische Transformation mit *konstanten* Koeffizienten immer abgeholfen werden. Wir können nämlich *vor* Lösung der Differentialgleichungen (69) in ein neues kanonisches Koordinatensystem übergehen, das wir dadurch gewinnen, daß wir eine algebraische Hauptachsentransformation ausführen, und zwar mit *konstanten* Werten der Koeffizienten a_{ik} , b_{ik} , c_{ik} der Hamiltonschen Funktion, wie sie für einen *speziellen* Punkt $x = x_0$ der unabhängigen Veränderlichen gelten. Dann wird die Hauptachsenform für den Punkt $x = x_0$ *exakt* erreicht. Die Störungsglieder sind also in diesem Punkte alle gleich Null und in der Umgebung beliebig klein. Somit kann das Störungsverfahren zumindest *abteilungsweise* immer mit Erfolg durchgeführt werden¹⁾.

6. Die selbstadjungierte Differentialgleichung zweiter Ordnung

Von besonderer Bedeutung für die theoretische Physik sind die selbstadjungierten Differentialgleichungen zweiter Ordnung. Die wichtigsten Funktionenklassen der Physik, wie die Besselschen Funktionen, die Kugelfunktionen, die Polynome von Hermite, Laguerre usw., die mit der Schrödingerschen Differentialgleichung verbundenen Funktionen sind alle durch lineare selbstadjungierte Differentialgleichungen zweiter Ordnung charakterisiert. Es ist darum von besonderem Interesse die allgemeine Theorie auf die Lösung dieser Klasse von Differentialgleichungen anzuwenden.

Die allgemeinste lineare selbstadjungierte Differentialgleichung zweiter Ordnung kann in folgender Form geschrieben werden:

$$(71) \quad \frac{d(u y')}{dx} + v y = 0,$$

1) Man kann dieses Vorgehen durch folgendes mechanisches Bild veranschaulichen. Hat man die beschleunigte Bewegung eines Massenpunktes von hoher Geschwindigkeit zu studieren, so wird man zweckmäßigerweise durch eine Lorentz-Transformation ein gleichförmig bewegtes Bezugssystem einführen, in dem der Punkt momentan ruht und für einige Zeit eine so kleine Geschwindigkeit behält, daß man mit den gewöhnlichen Formeln der Mechanik arbeiten kann. Die relativistische Korrektur, die sonst groß würde, wird dabei vermieden, bzw. in die Transformation geworfen. Wächst die Geschwindigkeit zu stark an, so kann das Koordinatensystem noch einmal geändert und auf momentane Ruhe transformiert werden.

wo u und v gegebene Funktionen von x sind. Die zugehörige Lagrangesche Funktion wird¹⁾:

$$(72) \quad L = \frac{1}{2}(u q'^2 - v q^2).$$

(Dem allgemeinen Bezeichnungsschema entsprechend schreiben wir q statt y .) Ferner wird:

$$(73) \quad p = u q'$$

und wir konstruieren die Hamiltonsche Funktion:

$$(74)^2) \quad H = \frac{1}{2} \left(\frac{p^2}{u} + v q^2 \right).$$

Als ersten Schritt bilden wir die Formeln der algebraischen Hauptachsentransformation:

$$(75) \quad \begin{cases} \lambda q = \frac{p}{u}, \\ -\lambda p = v q. \end{cases}$$

Da der allgemeinen Theorie zufolge für λ^2 eine lineare Gleichung resultieren muß, kann λ nur reell oder rein imaginär werden. Wir wollen uns auf den letzteren praktisch wichtigeren Fall beschränken. Aus (75) folgt:

$$(76) \quad \lambda = \pm i \sqrt{\frac{v}{u}}.$$

Damit λ überall imaginär bleibt, setzen wir u und v als im ganzen betrachteten Gebiet *positive* Funktionen von x voraus. Die zwei Lösungen der Gleichungen (75) ergeben — unter Berücksichtigung des allgemeinen Schemas (38) — folgendes Transformationsschema:

$$(77) \quad \begin{array}{c|cc} & \lambda = + i \sqrt{\frac{v}{u}} & \lambda = - i \sqrt{\frac{v}{u}} \\ & Q & P \\ \hline q & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt[4]{uv}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{i}{\sqrt[4]{uv}} \\ \hline p & \frac{1}{\sqrt{2}} i \sqrt[4]{uv} & \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt[4]{uv} \end{array}$$

1) Um überflüssige Minuszeichen zu vermeiden, multiplizieren wir die Gleichung erst mit -1 .

2) In dieser quadratischen Form fehlt ein „gemischtes“ Glied von der Form $w p q$. In den mit der Diracschen Gleichung verbundenen Problemen tritt auch dieses Glied auf.

Die Hauptachsentransformation lautet, also:

$$(78) \quad \begin{cases} q = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{Q + iP}{\sqrt[4]{uv}}, \\ p = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt[4]{uv} (iQ + P). \end{cases}$$

Vernachlässigen wir ΔH im neuen Bezugssystem, so haben wir die Hauptachsenform von H schon erhalten und die kanonischen Gleichungen sind direkt integrierbar. In dieser „nullten Näherung“ ergibt sich also:

$$(79) \quad \begin{cases} q = \frac{C_1 e^{i\tau(x)} + C_2 e^{-i\tau(x)}}{\sqrt[4]{uv}}, \\ p = i \sqrt[4]{uv} (C_1 e^{i\tau(x)} - C_2 e^{-i\tau(x)}). \end{cases}$$

C_1 und C_2 sind zwei willkürliche Konstanten, ferner ist zur Abkürzung gesetzt:

$$(81) \quad \tau(x) = \int \sqrt{\frac{v}{u}} dx.$$

Es ergibt sich also folgende angenäherte Lösung der Differentialgleichung (71), wenn wir von der Bezeichnung q zu $y(x)$ zurückkehren, ferner statt p nach (73) $y'(x)$ einführen:

$$(82) \quad \begin{cases} y(x) = \frac{C_1 e^{i\tau(x)} + C_2 e^{-i\tau(x)}}{\sqrt[4]{uv}}, \\ y'(x) = i \sqrt{\frac{v}{u}} \frac{C_1 e^{i\tau(x)} - C_2 e^{-i\tau(x)}}{\sqrt[4]{uv}}. \end{cases}$$

Da bei der Hamiltonschen Methode die erste Ableitung zu einem unabhängigen Freiheitsgrad wird, werden Funktion und erste Ableitung *voneinander unabhängig approximiert*. Dieses gibt eine viel *gleichmäßigere* Approximation, als wenn man die angenäherte Lösung differenzieren würde. Auch darin ist ein wesentlicher Vorteil der kanonischen Methode zu erblicken.

Im Spezialfall $u = 1$ wird die erste der Gl. (82) identisch mit der wohlbekannten, in der Wellenmechanik vielfach verwendeten „Kramers-Wentzel-Brillouinschen Approximation“. Wir sehen, wie sich diese Approximation in einen breiteren Rahmen hineinstellt und sich auf beliebige selbstadjungierte Differentialgleichungen oder Systeme solcher Gleichungen verallgemeinern läßt.

Wir kommen nun zur *Verfeinerung* dieser Approximation. Berechnen wir das ΔH der Gl. (65), so ergibt sich der fol-

gende Ausdruck für die Hamiltonsche Funktion im Bezugssystem Q, P :

$$(83) \quad H = i \left[\varrho Q P + \frac{\sigma}{2} (Q^2 + P^2) \right].$$

Hierbei wurde gesetzt:

$$(84) \quad \begin{cases} \varrho = \sqrt{\frac{v}{u}}, \\ \sigma = \frac{1}{4} \left(\frac{u'}{u} + \frac{v'}{v} \right). \end{cases}$$

Wir bilden noch

$$(85) \quad k = \frac{\sigma}{\varrho}$$

und schreiben das kanonische Integral in folgender Form:

$$(86) \quad I = \int \left\{ \frac{1}{2} (P dQ - Q dP) - i \varrho \left[Q P + \frac{k}{2} (Q^2 + P^2) \right] dx \right\}.$$

Führen wir statt x eine neue unabhängige Veränderliche τ ein durch

$$(87) \quad \tau = \int \varrho dx,$$

so vereinfacht sich die Hamiltonsche Funktion zu

$$(88) \quad H = i \left[Q P + \frac{k}{2} (Q^2 + P^2) \right].$$

Diese Form ist nur von der *einen* Funktion $k(\tau)$ abhängig, an Stelle der *zwei* Funktionen u und v im ursprünglichen Ausdruck (74)¹⁾.

Die Differentialgleichungen für die Hauptachsen lauten:

$$(89) \quad \begin{cases} \dot{Q} + \lambda Q - i Q = i k P, \\ \dot{P} + \lambda P + i P = -i k Q. \end{cases}$$

Für die erste Hauptachse haben wir $\lambda = i$ zu wählen und somit folgende Gleichung nach dem Störungsverfahren zu integrieren:

$$(90) \quad \begin{cases} \dot{Q} = i k P, \\ \dot{P} + 2 i P = -i k Q, \end{cases}$$

beginnend mit der nullten Näherung:

$$(91) \quad Q = 1, \quad P = 0.$$

1) Dieselbe Reduktion auf eine einzige Funktion findet auch statt, wenn im ursprünglichen H alle drei Glieder (nämlich auch das gemischte Glied $u p q$) vertreten waren.

Die konjugierte Hauptachse braucht nicht gesondert behandelt zu werden. Im Sinne von (35) kann nämlich das Schema der Transformation (da selbstkonjugierte Variable aufeinander bezogen werden) folgendermaßen geschrieben werden, wenn wir die Koordinaten des Hauptachsensystems mit \bar{q} , \bar{p} bezeichnen:

$$(92) \quad \begin{array}{c|cc} & \bar{q} & \bar{p} \\ \hline Q & A & B^* \\ \hline P & B & A^* \\ \hline \end{array}.$$

Nun lösen wir im Hauptachsensystem die kanonischen Gleichungen durch den Ansatz:

$$(93) \quad \bar{q} = \sqrt{2} e^{i\tau}, \quad \bar{p} = 0.$$

Führen wir diese Lösung in (92) bzw. (78) ein, so erhalten wir im Endresultat folgende Lösung der allgemeinen selbstadjungierten Differentialgleichung zweiter Ordnung¹⁾:

$$(94) \quad \begin{cases} y(x) = (A + iB) \frac{e^{i\tau}}{\sqrt[4]{uv}} \\ y'(x) = i\sqrt{\frac{v}{u}} (A - iB) \frac{e^{i\tau}}{\sqrt[4]{uv}}. \end{cases}$$

Dabei sind A und B Funktionen von x , die durch sukzessive Integration aus folgenden Differentialgleichungen zu gewinnen sind:

$$(95) \quad \begin{cases} A' = ikB, \\ B' + 2iB = -ikA, \end{cases}$$

beginnend mit der nullten Näherung $A = 1$, $B = 0$. Die Struktur der Gl. (94) zeigt, daß für jede Näherung nur *eine* Integration auszuführen ist, da die rechte Seite abwechselnd in der einen bzw. anderen Gleichung verschwindet.

1) Die zweite mögliche Lösung unterscheidet sich von der angegebenen nur dadurch, daß überall $+i$ durch $-i$ zu ersetzen ist. Zu beachten ist, daß A und B in sich komplex sind.

Damit das Störungsverfahren genügend konvergiert, darf $k(x)$ nicht zu groß werden. Nun zeigt die Anwendung der folgenden kanonischen Transformation:

$$(96) \quad \begin{cases} Q_1 = \frac{Q + iP}{\sqrt{2}}, \\ P_1 = \frac{iQ + P}{\sqrt{2}}, \end{cases}$$

daß hierdurch in (83) die Plätze von q und σ gerade vertauscht werden. Es geht also dabei σ/q in q/σ über, mithin k in $1/k$. Daraus erkennen wir, daß man immer dafür sorgen kann, daß die Störungsfunktion $k(x)$ sich zwischen den Grenzen 0 und 1 halten soll. Wächst k über 1 hinaus, so führen wir erst die Transformation (96) aus und verwandeln dabei k in seinen reziproken Wert. Insbesondere wird dabei die singuläre Stelle $k = \infty$ in die durchaus reguläre Stelle $k = 0$ übergeführt.

Da k im allgemeinen zwischen 0 und ∞ variieren wird, so erhalten wir die angenäherte Lösung der Differentialgleichung in Form von zwei verschiedenen analytischen Ausdrücken, je nachdem k kleiner oder größer als 1 ist.

Ein numerisches Beispiel: die Kugelfunktionen von Legendre. Die Anwendung der hier entwickelten Methode auf die Approximation der üblichen für die mathematische Physik fundamentalen Funktionensysteme hätte der Gegenstand einer besonderen Untersuchung zu sein. Hier soll nur an Hand eines numerischen Beispiels die Brauchbarkeit der Methode erwiesen werden. Wir wählen zu diesem Zwecke eine Funktion, die man leicht auch in exakter Weise angeben kann, z. B. ein Polynom von x . Und zwar soll es sich um die Lösung der Legendreschen Differentialgleichung handeln, durch welche die Kugelfunktionen definiert werden¹⁾.

In diesem Falle haben die Funktionen u und v folgende Werte:

$$(97) \quad u = 1 - x^2, \quad v = n(n+1);$$

x variiert von -1 bis $+1$, n ist eine ganze Zahl. Wir führen einen Winkel φ ein als neue Veränderliche durch

$$(98) \quad x = \sin \varphi.$$

1) Vgl. z. B. E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 2. Aufl. Springer (Berlin 1925), S. 55; Courant-Hilbert, a. a. O., S. 280.

Ferner sei zur Abkürzung gesetzt:

$$(99) \quad \mu = \sqrt{n(n+1)}.$$

Die allgemeinen Ausdrücke für ϱ , σ , k , τ spezialisieren sich nun wie folgt:

$$(100) \quad \begin{cases} \varrho = \frac{\mu}{\cos \varphi}, \\ \sigma = -\frac{1}{2} \frac{\sin \varphi}{\cos^2 \varphi}, \\ k = -\frac{1}{2\mu} \operatorname{tg} \varphi, \\ \tau = \mu \varphi. \end{cases}$$

Die Lösung der Legendreschen Differentialgleichung ergibt sich also wie folgt, wenn φ als die unabhängige Veränderliche verwendet wird:

$$(101) \quad y = \frac{(A + iB) e^{i\mu\varphi}}{\sqrt{\cos \varphi}},$$

wo A und B aus folgenden Gleichungen durch sukzessive Integration zu bestimmen sind:

$$(102) \quad \begin{cases} A' = -\frac{1}{2} \operatorname{tg} \varphi \cdot B, \\ B' + 2i\mu B = \frac{1}{2} \operatorname{tg} \varphi \cdot A. \end{cases}$$

beginnend mit $A = 1$, $B = 0$. Da 2μ sehr nahe ist zur ganzen Zahl $2n+1$, können — unter Hinzufügung einer kleinen Korrektur — die sukzessiven Integrationen mit Hilfe von trigonometrischen Funktionen ausgeführt werden.

Trennen wir in der Lösung (101) Real- bzw. Imaginärteil, so resultieren die zwei Arten von Kugelfunktionen: die „Kugelfunktionen erster bzw. zweiter Art“, und zwar in der Reihenfolge alternierend, je nach dem n gerade oder ungerade ist.

Wir haben die Rechnung für $n=2$, Realteil, durchgeführt, um zu zeigen, daß die Methode schon von den *niedrigsten* Eigenwerten an brauchbare Resultate liefert, während die übliche funktionentheoretische Annäherung (Sattelpunktmethode) nur für *große* Eigenwerte hinreichend genau ist. Gegenüber diesen Verfahren besteht auch der Vorteil, daß die hier entwickelte Methode *systematisch* und *elementar* ist, die

Technik der Integration im Komplexen nicht benötigt und nur sukzessive Quadraturen verlangt.

Die Funktion, die wir approximieren, ist¹⁾:

$$(103) \quad y(x) = 1 - 3x^2.$$

Die folgende Tabelle gibt den genauen Funktionswert zusammen mit der nullten, ersten und zweiten Approximation des Störungsverfahrens, im Intervall $x = 0$ bis $x = 0,94$.

φ in °	x	$y(x)$	y_0	y_1	y_2
0	0,000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	0,174	0,9095	0,9170	0,9095	0,9095
20	0,342	0,6491	0,6769	0,6487	0,6491
30	0,500	0,2500	0,3055	0,2518	0,2506
40	0,643	- 0,2395	- 0,1586	- 0,2443	- 0,2390
50	0,966	- 0,7605	- 0,6697	- 0,7688	- 0,7594
60	0,869	- 1,2500	- 1,186	- 1,255	- 1,247
65	0,906	- 1,4642	- 1,438	- 1,453	- 1,452
70	0,940	- 1,6491	- 1,692	- 1,611	- 1,628

Man erkennt, wie günstig die sukzessiven Korrekturen die rohe Annäherung y_0 beeinflussen. Nach zwei Quadraturen ist der Funktionswert bis zu ziemlich hohen Werten von x schon praktisch auf drei Dezimalen genau. Über $x = 0,9$ wird die Annäherung rapide ungünstiger infolge starken Anwachsens der Funktion $k(\varphi)$. Dann wird es vorteilhafter, von der Stelle $x = 1$, also $k = \infty$ ausgehend zu approximieren, nachdem diese Stelle durch die Transformation (96) in $k = 0$ umgewandelt wurde. Weitere Einzelheiten müssen hier der Kürze halber unterbleiben. Doch sei erwähnt, daß die Methode auch zur Auffindung von Eigenwerten mit Erfolg verwendet werden kann.

7. Greensche Funktion und kanonische Hauptachsentransformation

In der Theorie der linearen Differentialgleichungen spielt die sogenannte „Greensche Funktion“ eine fundamentale Rolle²⁾. Soll die inhomogene Differentialgleichung (27) mit

1) Diese Funktion unterscheidet sich vom zweiten Legendreschen Polynom um den Faktor -2 , da die Funktion so normiert wurde, daß sie für $x = 0$ den Wert 1 annehmen soll.

2) Vgl. Courant-Hilbert, a. a. O. S. 302 ff.

gegebenen „Lastfunktion“ $\varphi(x)$ und vorgeschriebenen homogenen Randbedingungen gelöst werden, so hat man sich eine Funktion $G(x, \xi)$ zu konstruieren, mit deren Hilfe die Lösung durch folgendes Integral gegeben wird:

$$(104) \quad \varphi(x) = \int_{x_1}^{x_2} \varphi(\xi) G(x, \xi) d\xi.$$

(x_1, x_2 sind die Grenzpunkte des gegebenen Intervalls von x). Die Hilfsfunktion $G(x, \xi)$ ist definiert als diejenige Lösung der Differentialgleichung (27), die durch die Einzellast 1 an der Stelle $x = \xi$ bei den vorgegebenen Randbedingungen erzeugt wird.

Einen *direkten* Weg zur Konstruktion der Greenschen Funktion hat es bis jetzt nicht gegeben. Man kann allerdings $G(x, \xi)$ in eine *unendliche Reihe* entwickeln, indem man sich das vollständige orthononale Funktionensystem $\varphi_k(x)$ herstellt, das mit dem gegebenen Problem gekoppelt ist¹⁾. Die Greensche Funktion ist dann durch die unendliche Summe

$$(105) \quad G(x, \xi) = \frac{\varphi_k(x) \varphi_k(\xi)}{\lambda_k}$$

dargestellt, wo λ_k die „Eigenwerte“ sind. Dieses Verfahren setzt die Kenntnis der unendlich vielen Eigenlösungen $\varphi_k(x)$ voraus, die jedoch nur selten explizite zur Verfügung stehen.

Um so bemerkenswerter ist es, daß die kanonische Hauptachsentransformation einen *direkten* Weg zur Konstruktion der Greenschen Funktion liefert. Es zeigt sich, daß ein fundamentaler Zusammenhang besteht zwischen der Greenschen Funktion und den Koeffizienten der kanonischen Hauptachsentransformation, so daß mit Hilfe der letzteren die Greensche Funktion explizite darstellbar wird.

Nicht nur die homogene, sondern auch die inhomogene Differentialgleichung (27) läßt sich aus einem Variationsprinzip ableiten und somit auf die kanonische Form reduzieren. Der ganze Unterschied ist, daß in der Hamiltonschen Funktion noch ein Zusatzglied hinzukommt. Beim allgemeinen Reduktionsverfahren wurde die ursprüngliche Funktion durch weitere $n - 1$ Funktionen ergänzt, die zusammen das System der q -Größen: $q_1 \dots q_n$ bilden. Die erste Funktion, die wir

1) Wir denken an *selbstadjungierte* Probleme, bei denen nicht nur der Differentialausdruck $D(\varphi)$, sondern auch die Randbedingungen selbstadjungiert sind.

haben, ist $\varphi(x)$ selbst, diese soll also mit q_1 identifiziert werden. Das zusätzliche Glied der Hamiltonschen Funktion, das die rechte Seite von (27) erzeugt, ist dann $= \varphi q_1$. Nun sondern wir in der Matrix der Hauptachsentransformation speziell die *erste Zeile* aus. Wir bezeichnen ihre Koeffizienten der Reihe nach mit

$$(106) \quad A_1 \dots A_n; \quad B_1 \dots B_n.$$

Dem allgemeinen Transformationsschema (28) entsprechend lautet die Transformation von q_1 auf die Normalkoordinaten, die mit Q_k, P_k bezeichnet seien:

$$(107) \quad q_1 = A_k Q_k + B_k P_k.$$

Also ist im Hauptachsensystem die Hamiltonsche Funktion infolge der Inhomogenität zu erweitern durch:

$$(108) \quad \varphi(A_k Q_k + B_k P_k).$$

Die kanonischen Gleichungen resultieren:

$$(109) \quad \begin{cases} \dot{Q}_k - \lambda_k Q_k = \varphi B_k, \\ \dot{P}_k + \lambda_k P_k = -\varphi A_k. \end{cases}$$

Diese Gleichungen sind unmittelbar integrierbar. Wir beschränken uns insbesondere auf eine solche Lastverteilung $\varphi(x)$, wie sie für die Greensche Funktion vorgeschrieben ist. Dann gehen wir mit der Lösung in (107) ein und haben damit die Greensche Funktion $G(x, \xi)$ erhalten.

Das Resultat läßt sich folgendermaßen hinschreiben: Wir definieren eine Funktion $\delta(x)$ wie folgt. Die Funktion habe einen konstanten Wert C für alle Werte x kleiner als 0; sie habe ferner den konstanten Wert $C + 1$ für alle Werte x größer als 0. An der Stelle $x = 0$ springt die Funktion um den Betrag 1. Die Konstante C sei nicht näher normiert. Wenn wir $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n$ schreiben, so heißt das, daß wir verschiedene δ -Funktionen mit den Konstanten C_1, C_2, \dots, C_n in Betracht ziehen.

Die Greensche Funktion wird nun durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$(110) \quad \begin{cases} G(x, \xi) = A_k(x) B_k(\xi) \delta_k(x - \xi) e^{\tau_k(x) - \tau_k(\xi)} \\ \quad - A_k(\xi) B_k(x) \delta_k(x - \xi) e^{\tau_k(\xi) - \tau_k(x)}. \end{cases}$$

Die Exponenten $\tau_k(x)$ sind durch (62) definiert. Die $2n$ unbestimmten Konstanten $C_1, \dots, C_n; C_1, \dots, C_n$ der δ -Funk-

tionen können den $2n$ vorgeschriebenen Randbedingungen angepaßt werden.

Die Konstanten der Lösung sind nur in bezug auf x konstant, aber nicht in bezug auf ξ . Wir können jedoch das Resultat noch weiter spezialisieren, wenn wir die von der allgemeinen Theorie her bekannte Tatsache heranziehen, daß die Greensche Funktion *auch als Funktion von ξ betrachtet* die Differentialgleichung (27) mit der Einheitslast an der Stelle $\xi = x$ befriedigt. Das ermöglicht, die Konstanten der Greenschen Funktion auf *absolute* Konstante zurückzuführen, die nunmehr weder von x noch von ξ abhängen.

Wir normalisieren vorerst die Konstante der δ -Funktion auf links $-\frac{1}{2}$, rechts $+\frac{1}{2}$. Diese Funktion bezeichnen wir ohne Index als $\delta(x)$. Sie ist eine *ungerade Funktion*:

$$(111) \quad \delta(-x) = -\delta(x).$$

Ferner ist es zweckmäßig, die Bezeichnung B_k durch $A_{\bar{k}}$ zu ersetzen und auch noch die Bezeichnung

$$(112) \quad \tau_{\bar{k}} = -\tau_k$$

einzuführen. Mit den genannten Festsetzungen schreibt sich schließlich die Greensche Funktion wie folgt:

$$(113) \quad \left\{ \begin{aligned} G(x, \xi) = & \sum_{k=1}^n [A_k(x) A_{\bar{k}}(\xi) e^{\tau_k(x) - \tau_k(\xi)} \\ & - A_k(\xi) A_{\bar{k}}(x) e^{\tau_k(\xi) - \tau_k(x)}] \delta(x - \xi) \\ & + \sum C_{ik} A_i(x) A_k(\xi) e^{\tau_i(x) + \tau_k(\xi)}. \end{aligned} \right.$$

Der letzte Term ist eine Summe von im allgemeinen $4n^2$ Gliedern, da sowohl i wie k alle Werte von 1 bis n und $\bar{1}$ bis \bar{n} durchlaufen. Sind jedoch die Randbedingungen selbstadjungiert — wie das meistens der Fall ist — so verringert sich die Zahl der freien Konstanten. Wir wissen nämlich, daß in diesem Falle die Greensche Funktion *symmetrisch* ist in x und ξ . Das gibt die Symmetriebedingung

$$(114) \quad C_{ik} = C_{ki}.$$

Der erste Term von (113) ist *immer* symmetrisch in x und ξ , da sowohl der erste wie der zweite Faktor antisymmetrisch ist.

Es ist von Interesse, die solcher Art dargestellte Greensche Funktion mit der „Bilinearformel“ (105) zu vergleichen. In beiden Fällen handelt es sich um eine Hauptachsentransformation, jedoch von zwei sehr verschiedenen Gesichtspunkten aus. Einmal wird das ganze *Variationsintegral*, aus dem sich die Differentialgleichung herleitet, als quadratische Form betrachtet, indem man das Integral als unendliche Summe auffaßt. Das ist die Betrachtung im Hilbertschen Funktionenraum, der unendlich viele Dimensionen hat. Die unendlich vielen orthogonalen Hauptachsen dieser Form sind die Eigenfunktionen $\varphi_k(x)$. Das andere Mal wird die *Hamiltonsche Funktion* auf die Hauptachsen gebracht. Diese ist auch eine quadratische Form, aber nur von n Paaren konjugierter Variablen. Sie hat auch nur n Paare konjugierter Hauptachsen. Diese Hauptachsen sind andererseits in ständiger *Bewegung* begriffen, während im Funktionenraum jede Bewegung eliminiert ist, da die fließenden Werte der unabhängigen Veränderlichen in die verschiedenen Dimensionen des Funktionenraumes aufgehen. Die Bilinearformel hat also einen *statischen*, die kanonische Formel einen *dynamischen* Charakter.

Bemerkenswert ist auch, wieviel elastischer sich die kanonische Behandlungsweise gegenüber verschiedenen *Randbedingungen* verhält. Die $2n$ Konstanten der Formel (110) lassen sich *beliebigen* Randbedingungen anpassen. Demgegenüber sind die Eigenfunktionen und Eigenwerte eines orthogonalen Systems einer Änderung der Randbedingungen gegenüber so empfindlich, daß jede Modifikation sofort *alle* Individuen des unendlichen Systems ergreift und verändert.

Zusammenfassung

Führt man ein gegebenes Variationsproblem auf die Hamiltonschen kanonischen Gleichungen zurück, was immer möglich ist, so treten zwei ihrem Wesen nach sehr verschiedene Probleme in Korrelation zueinander: die kleinen Schwingungen eines mechanischen Systems um eine Gleichgewichtslage, und die Lösung einer linearen, selbstadjungierten Differentialgleichung mit *konstanten* Koeffizienten. Beidemale wird die Lösung durch Exponentialfunktionen geliefert und beidemale reduziert sich das Problem auf eine rein algebraische Transformation: die Hauptachsentransformation der Hamiltonschen Funktion, die in dem gegebenen Fall eine quadratische Form der konjugierten Variablen q_k, p_k ist mit konstanten Koeffizienten.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß die Methode der Hauptachsentransformation nicht auf den statischen Fall beschränkt ist, sondern ebenso im dynamischen Falle anwendbar bleibt, wenn es sich um die schwache Störung einer beliebigen *dynamischen* Gleichgewichtslage handelt. Das korrespondierende Problem auf dem Gebiet der Differentialgleichungen ist eine lineare selbstadjungierte Differentialgleichung — oder Systeme solcher Gleichungen — mit *beliebigen* Koeffizienten. Die Hamiltonsche Funktion ist wieder eine quadratische Form der konjugierten Variablen, aber nunmehr mit *veränderlichen* Koeffizienten. Die Hauptachsen sind jetzt nicht mehr rein algebraisch, sondern durch Differentialgleichungen bestimmt. Das Auffinden der Hauptachsen gelingt auf Grund sukzessiver Approximationen, die nur Quadraturen verlangen. Das Ausgangssystem ist rein algebraisch festgelegt. Die Lösung erscheint wieder in Form von Exponentialfunktionen, wie im statischen Falle, aber nunmehr mit veränderlicher Frequenz, veränderlicher Amplitude und veränderlicher Phase. Dabei bleibt das Hauptglied der Lösung, die Exponentialfunktion, von den sukzessiven Näherungen unberührt, dieselben korrigieren nur Amplitude und Phase.

Es ergibt sich also eine Lösungsmethode, die sowohl auf dynamische Störungsprobleme, wie auf die Approximation beliebiger selbstadjungierter Differentialgleichungen mit Erfolg angewendet werden kann. Es zeigt sich auch, daß die für die Theorie inhomogener Differentialgleichungen fundamentale „Greensche Funktion“ mit den Koeffizienten der Hauptachsentransformation in unmittelbarer Beziehung steht und mit deren Hilfe explizite darstellbar ist.

Nachtrag

Im Laufe dieser Untersuchung haben wir uns prinzipiell auf *selbstadjungierte* Differentialgleichungen beschränkt, da nur solche Gleichungen aus einem Variationsprinzip ableitbar sind. Dabei müssen wir also auf den Einfluß nichtkonservativer Kräfte (Reibungsglieder) verzichten. Nun können wir aber durch einen einfachen Kunstgriff auch diese Einschränkung fallen lassen und beliebige *nicht selbstadjungierte* lineare Differentialgleichungen mit in unsere Betrachtung einbeziehen. Ist nämlich $D(\varphi)$ ein linearer Differentialoperator, dessen adjungierter Operator $\bar{D}(\varphi)$ von $D(\varphi)$ verschieden ist, so können wir die nicht selbstadjungierte Differentialgleichung $D(\varphi) = 0$ zu folgendem selbstadjungiertem System erweitern:

$$(115) \quad \begin{cases} D(\varphi) = 0, \\ \bar{D}(\psi) = 0. \end{cases}$$

φ und ψ sind 2 unabhängige Funktionen. Dieses System entspringt folgendem Variationsintegral:

$$(116) \quad I = \frac{1}{2} \int_{x_1}^{x_2} [\psi D(\varphi) + \varphi D(\psi)] dx,$$

wobei sowohl ψ wie φ zu variieren sind.

Dem allgemeinen Verfahren entsprechend können wir wieder die Erniedrigung der Differentiationsstufe durch partielle Integration und die allmähliche Überführung in die kanonische Gestalt durch Einführen neuer Variabler vornehmen. Das allgemeine Reduktionsverfahren ist simultan auf ψ und φ bzw. deren Ableitungen anzuwenden. Schließlich entsteht ein kanonisches System mit n Paaren von kanonischen Gleichungen und ebensoviel Paaren kanonischer Veränderlicher, wenn n die Ordnung der ursprünglichen Differentialgleichung bezeichnet. Die Hamiltonsche Funktion ist wieder eine quadratische Form der kanonischen Veränderlichen. Die allgemeine Theorie der Hauptachsen-transformation kann also auch jetzt wieder angewendet werden.

Über die Struktur der Hamiltonschen Funktion lassen sich noch bestimmtere Aussagen machen, in Folge des Umstandes, daß das Integral (116) sowohl in ψ wie in φ linear ist. Wir werden zweckmäßigerweise zwei Reihen von kanonischen Veränderlichen unterscheiden: eine Reihe q_k, p_k infolge der Funktion φ und deren Ableitungen, und eine Reihe \bar{q}_k, \bar{p}_k infolge der Funktion ψ und deren Ableitungen. Das kanonische Integral (19) erhält dann folgende Form:

$$(117) \quad \int_{x_1}^{x_2} [p_k \dot{q}_k + \bar{p}_k \dot{\bar{q}}_k - H(q_k, p_k; \bar{q}_k, \bar{p}_k)] dx,$$

wobei die Hamiltonsche Funktion H als *Bilinearform* der gestrichenen und ungestrichenen Veränderlichen erscheint. Die kanonischen Gleichungen ergeben:

$$(118a) \quad \begin{cases} \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \\ -\dot{p}_k = \frac{\partial H}{\partial q_k}. \end{cases} \quad (118b) \quad \begin{cases} \dot{\bar{q}}_k = \frac{\partial H}{\partial \bar{p}_k}, \\ -\dot{\bar{p}}_k = \frac{\partial H}{\partial \bar{q}_k}. \end{cases}$$

Die beiden Teilsysteme (118a) und (118b) sind voneinander unabhängig, insofern, als das erste System nur ungestrichene, das zweite nur gestrichene Veränderliche enthält. Die beiden Systeme sind jedoch für sich allein genommen *nicht kanonisch*, nur in ihrer Gesamtheit. Man erkennt auch leicht folgenden einfachen Zusammenhang zwischen den beiden Teilsystemen. Die Matrix des Koeffizientenschemas, das die rechte Seite der Gleichungen charakterisiert, ist in beiden Systemen dieselbe Matrix, nur transponiert zueinander.

In diesem allgemeinen Aufbau, das nunmehr beliebige lineare Differentialgleichungen umfaßt, nehmen die *selbstadjungierten* Gleichungen folgende Sonderstellung ein. Das Koeffizientenschema der rechten Seite wird dann zu einer *symmetrischen* Matrix. Die beiden Teilsysteme (118a) und (118b) werden jetzt *identisch*. Nun können wir in der Hamiltonschen Funktion die Bilinearform der *doppelten* Reihe von

Variablen q_k, p_k und \bar{q}_k, \bar{p}_k durch eine quadratische Form der einfachen Reihe q_k, p_k ersetzen, indem wir \bar{q}_k durch q_k, \bar{p}_k durch p_k ersetzen und durch 2 dividieren. Die so konstruierte neue Hamiltonsche Funktion sei $H_1(q_k, p_k)$. Es gilt dann:

$$(119) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial H}{\partial \bar{p}_k} = \frac{\partial H_1}{\partial p_k}, \\ \frac{\partial H}{\partial \bar{q}_k} = \frac{\partial H_1}{\partial q_k}. \end{array} \right.$$

Das Einsetzen dieser Werte in (118a) zeigt, daß jetzt die beiden Teilsysteme schon in sich abgeschlossene kanonische Systeme werden, mit der Hamiltonschen Funktion H_1 . Eine solche Reduktion auf bloß halb so viel Veränderliche ist im nicht selbstadjungierten Fall nicht möglich.

Lafayette, Ind. (USA.), Purdue University, Dept. of Math.,
Juni 1934.

(Eingegangen 22. Juli 1934)